

Caspian Corrosion Control



2022 - 4

Caspian Corrosion Control

REDAKSİYA HEYƏTİ

İsmayilov Fəxrəddin Səttar oğlu – «Neftqazəlməhdqiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan
Süleymanov Bağır Ələkbər oğlu – «Neftqazəlməhdqiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan
Həsənov Fəzil Qurban oğlu – «Neftqazəlməhdqiqatlayihə» 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.Məmmədaliyev adına Neft Kimiya Prosesləri İnstitutu, Bakı, Azərbaycan
Babanlı Məhəmməd Baba oğlu – Azərbaycan MEA M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya institutu, Bakı, Azərbaycan
Məcidov Əjdər Əkbər oğlu – Azərbaycan MEA M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya institutu, Bakı, Azərbaycan
İsmayilov Rəyyat Hüseyn oğlu – «Neftqazəlməhdqiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan
Vəliyev Fəmil Qələndar oğlu – «Neftqazəlməhdqiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan
Həsənov Xudayar İsmayıl oğlu – «Neftqazəlməhdqiqatlayihə» 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 Kemal Üniversitesi, Tekirdağ, Türkiyə
Ahmet Tutar – Sakarya Üniversitesi, Sakarya, Türkiyə

EDITORIAL BOARD

İsmayilov Fəxrəddin Səttar – «Oilgasscientificresearchproject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan
Suleymanov Bagir Alekper – «Oilgasscientificresearchproject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan
Hasanov Fazil Gurban – «Oilgasscientificresearchproject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan
Tagiyev Dilgam Babir – National Academy of Sciences of Azerbaijan, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Baku, Azerbaijan
Farzaliev Vagif Mejid – National Academy of Sciences of Azerbaijan, Institute of Chemistry of Additives, Baku, Azerbaijan
Abbasov Vanif Mahərram – NAS of Azerbaijan, Institute of oil-and-chemical processes after Y.H.Mammadaliyev, Bakı, Azərbaycan
Babanly Mahammad 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 Gəlandar – «Oilgasscientificresearchproject» Institute, Baku, Azerbaijan
Hasanov Xudayar İsmail – «Oilgasscientificresearchproject» Institute, Baku, Azerbaijan
Tahirli Hilal Muradkhan – National Academy of Sciences of Azerbaijan, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Baku, Azerbaijan
Ahmədov Eldar İsa – Baku State University, Baku, Azerbaijan
Shie-Ming Peng – National Taiwan University, Taipei, Taiwan Republic of China
You Song – Nanjing University, Nanjing, Jiangsu, China
Ramazan Erenler – Gaziosmanpasa University, Tokat, Turkey
Murat Ateş – Namık Kemal University, Tekirdağ, Turkey
Ahmet Tutar – Sakarya University, Sakarya, Turkey

СОСТАВ РЕДКОЛЛЕГИИ

Исмаилов Фахреддин Саттар оглы – НИПИ «Нефтегаз» SOCAR, Баку, Азербайджан
Сүлейманов Багир Алекпер оглы – НИПИ «Нефтегаз» SOCAR, Баку, Азербайджан
Гасанов Фазил Курбан – НИПИ «Нефтегаз» SOCAR, Баку, Азербайджан
Тагиев Дильгам Бабир – НАН Азербайджана, Институт Катализа и неорганической химии, Баку, Азербайджан
Фарзалиев Вагиф Меджид оглы – НАН Азербайджана, Институт химии присадок, Баку, Азербайджан
Аббасов Вагиф Магеррам оглу – НАН Азербайджана, Институт Нефтехимических процессов им.Ю.Мамедалиева, Баку, Азербайджан
Бабанлы Магомед Баба оглы – НАН Азербайджана, Институт Катализа и неорганической химии, Баку, Азербайджан
Меджидов Аждар Акпер оглы – НАН Азербайджана, Институт катализа и неорганической химии, Баку, Азербайджан
Исмаилов Раййат Гусейн оглы – НИПИ «Нефтегаз» SOCAR, Баку, Азербайджан
Велиев Фамиль Галандар оглы – НИПИ «Нефтегаз» SOCAR, Баку, Азербайджан
Гасанов Худаяр Исмаил – НИПИ «Нефтегаз» SOCAR, Баку, Азербайджан
Тахирли Хилал Мурадхан оглы – НАН Азербайджана, Институт катализа и неорганической химии, Баку, Азербайджан
Ахмедов Эльдар Иса – 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

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, metallurgiya, maşınqayırma və digər sahələrində korroziya ilə mübarizə metodları sahəsində ən mühüm nailiyyətləri özündə əks etdirən və həmçinin korroziyanın ekoloji problemlərinə həsr olunmuş məqalələri çap edir. Jurnalda materialların korroziyası və onların korroziyadan mühafizəsinin nəzəri, iqtisadi və ekoloji aspektləri, korroziyaya nəzarət və proqnozlaşdırılmasının müxtəlif metodları təsvir olunur. Əsas tematik bölmələr: Korroziyanın ümumi məsələləri Yüksəktemperaturlu korroziya Korroziya çatlamaları və metal və ərintilərin korroziya yorğunluğu Elektrokimyəvi korroziya Korroziya inhibitorları Mikrobioloji korroziya Metal mühafizə örtükləri Polimer və lak-boya örtükləri Qeyri-metal korroziyaya davamlı materiallar Tədqiqat metodları və korroziya monitorinqi Neftin və qazın emalı prosesləri. Neft kimyası Neft və qaz sənayesi üçün tətbiqi əhəmiyyəti olan fundamental elmi tədqiqatlar Kimya texnologiyası Materialşünaslıq və s.	Caspian Corrosion Control 2022 №4
	M Ü N D Ə R İ C A T
	6 - 11 ASFALTEN-QATLAN-PARAFİN ÇÖKÜNTÜLƏRİNƏ QARŞI EKOLOJİ EFFEKTİV REAGENTİN İŞLƏNMƏSİ K.İ.Mətiyev, M.E.Əlsəfərova, X.İ.Həsənov, A.M.Səmədov, Ş.Y.Əliyeva, A.Y.Süleymanova
	12 - 21 PLATİNİN(II) DİTİODİETİLAMİNLƏ KOMPLEKSLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ QURULUŞU X.İ.Həsənov, Ş.H.Qasımov
	22 - 26 METİLTİKLOHEKSANOLUN METİLTİKLOHEKSANONA OKSİDLƏŞDİRİCİ DEHİDROGENLƏŞMƏSİ REAKSIYASININ KİNETİKASI A.M.Əliyev, M.Q.Əliyeva, G.A.Əli-zadə, Z.A.Şabanova
	27 - 30 POLİMERLƏRİN DESTRUKSİYASI PROSESLƏRİNİN ANALİZİ X.Ş.Hacıəhmədzadə, E.T.Bağirova, İ.V.Əhmədova
	31 - 35 H-MORDENİT SEOLİTİ ÜZƏRİNDƏ TOLUOLUN BENZOL VƏ KSILOLLARA DİSMUTASIYASI V.Ş.Ağayev
	36 - 40 OLEFİN KARBOHİDROGENLƏRİNİN QAZ-FAZADA OKSİDLƏŞMƏSİ ÜÇÜN KATALİZATOR KİMİ MODİFİKASIYA OLUNMUŞ SEOLİTLƏRİN TƏTBİQİ F.V.Əliyev

CONTENTS

6 - 11

DEVELOPMENT OF ECOLOGICAL EFFECTIVE INHIBITOR
FOR ASPHALTENE-RESIN-PARAFFIN DEPOSITS
*K.İ.Matıyev, M.E.Alsafarova, Kh.İ.Hasanov,
A.M.Samadov, Sh.Y.Aliyeva, A.Y.Suleymanova*

12 - 21

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF PLATINUM(II)
COMPLEXES WITH DITHIODIETHYLAMINE
Kh.I.Gasanov, Sh.H.Gasimov

22 - 26

KINETICS OF THE REACTION OF OXIDATIVE
DEHYDROGENATION OF METHYLCYCLOHEXANOL
TO METHYLCYCLOHEXANONE OVER MODIFIED
CLINOPTILOLITE
A.M.Aliyev, M.G.Aliyeva, G.A.Ali-zade, Z.A.Shabanova

27 - 30

ANALYSIS OF POLYMER DESTRUCTION PROCESSES
Kh.Sh.Hajiahmedzadeh, E.T.Bagirova, I.V.Ahmadova

31 - 35

H-MORDENİT SEOLİTİ ÜZƏRİNDƏ TOLUOLUN BENZOL
VƏ KSİLOLLARA DİSMUTASIYASI
V.Ş.Ağayev

36 - 40

THE USE OF MODIFIED ZEOLITES AS CATALYSTS
IN THE GAS-PHASE OXIDATION OF OLEFINIC
HYDROCARBONS
F.V.Aliyev

Editorial staff:

Editor-in-Chief
F.S.Ismayilov

Founding Editor
B.A.Suleimanov

Managing
Editor
F.G.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

Caspian Corrosion Control		2022 №4
РЕДАКЦИЯ ЖУРНАЛА:		
Главный редактор Ф.С.Исмаилов		
Зам.главного редактора Б.А.Сулейманов		
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 - 11		
ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЙ ИНГИБИТОР ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ АСФАЛЬТЕНО-СМОЛО-ПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ К.И.Матиев, М.Э.Алсафарова, Х.И.Гасанов, А.М.Самедов, Ш.Ю.Алиева, А.Е.Сулейманова		
12 - 21		
СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II) С ДИТИОДИЭТИЛАМИНОМ Х.И.Гасанов, Ш.Г.Касумов		
22 - 26		
КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНОЛА В МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНОН НА МОДИФИЦИРОВАННОМ КЛИНОПТИЛОЛИТЕ А.М.Алиев, М.Г.Алиева, Г.А.Али-заде, З.А.Шабанова		
27 - 30		
АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ Х.Ш.Гаджихамедзаде, Э.Т.Багирова, И.В.Ахмедова		
31 - 35		
ДИСМУТАЦИИ ТОЛУОЛА С БЕНЗОЛОМ И КСИЛОЛОМ НАД Н-МОРДЕНИТНЫХ ЦЕОЛИТОВ В.Ш.Агаев		
36 - 40		
ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ОЛЕФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ Ф.В.Алиев		

Caspian Corrosion Control

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

ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЙ ИНГИБИТОР ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ АСФАЛЬТЕНО-СМОЛО-ПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

К.И.Матиев^{*1}, М.Э.Алсафарова¹, Х.И.Гасанов¹,
А.М.Самедов¹, Ш.Ю.Алиева¹, А.Е.Сулейманова²

¹НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Азербайджан;

²Азербайджанский Государственный
Экономический Университет, Баку, Азербайджан

Development of Ecological Effective Inhibitor for Asphaltene-Resin-Paraffin Deposits

K.İ.Matiyev^{*1}, M.E.Alsafarova¹, Kh.İ.Hasanov¹, A.M.Samadov¹,
Sh.Y.Aliyeva¹, A.Y.Suleymanova²

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

²Azerbaijan State Economic University, Baku, Azerbaijan

Abstract

The deposition of asphaltenes, resins and paraffins (ASPs) is one of the important sources of oil sludge formation. The annual increase in the amount of oil sludge in the world creates an environmental problem. Therefore, the prevention of ASF deposits is an important issue from an environmental point of view. To solve this problem, an inhibitor has been developed to prevent the formation of ASPs. The proposed inhibitor reduces the pour point and viscosity of highly paraffinic oils. The developed inhibitor was investigated on NGDU oil. N.Narimanova in which the amount of paraffin exceeds 10.8%.

Keywords:

Freezing point;
Depressor efficiency;
Kinematic viscosity

Одной из важнейших проблем, которая стоит перед нефтяными компаниями мира, является осаждение парафина при добыче, транспортировке и хранении нефти. Процесс осаждения асфальтено-смоло-парафиновых отложений (АСПО) затрудняет течение нефти, увеличивает давление, образует пробки в трубопроводах. АСПО в начале процесса осаждения находится в гелеобразном состоянии и содержит твердый парафин и поглощенную жидкость. С течением времени эти отложения затвердевают [1,2]. Осаждение парафина в нефти изменяет ее свойства, происходит гелеобразование, что приводит к увеличению вязкости.

В связи с переходом многих месторождений на позднюю стадию разработки, проблема образования АСПО приобретает более серьезные масштабы [3].

При понижении температуры нефти происходит осаждение парафина. Температура, при которой образуются первые кристаллы

парафина, называется температурой появления парафина (ТПП) [4]. Наряду с парафином, частицы асфальтенов и смол также осаждаются на поверхности. Имеющиеся в составе нефти во взвешенном состоянии частицы песка и механические примеси, а также неорганические соли и вода, придают этим отложениям большую устойчивость. Это затрудняет процесс очистки АСПО. В целом, образованные отложения уменьшают добычу нефти, выводят из строя оборудование, что приводит к дополнительным расходам энергии и материалов. Известно несколько способов борьбы с АСПО в нефтепромысловом оборудовании.

АСПО могут быть предотвращены или уменьшены химическими, механическими и термическими методами или их комбинациями. Среди этих методов термические и химические методы самые распространенные. В скважинах осаждение парафина происходит на глубине 800-1200 м. Предотвращение АСПО с помощью теплоносителей становится малоэффективным, так как действие теплоносителей эффектив-

^{*}E-mail: kazim.matiyev@socar.az

<http://dx.doi.org/10.54787/CCC.LLC.20220400021>

но на глубинах до 500 м. Это связано с тем, что при движении горячей жидкости постепенно снижается ее температура, в результате теплопередачи со стенками скважины и окружающей эту стенку породой. В таких случаях борьба с АСПО не даёт желаемого эффекта, приходится использовать ингибиторы парафиноотложений.

Цель работы

Целью настоящей работы является создание нового эффективного ингибитора парафиноотложения для снижения температуры застывания и вязкостных свойств высокопарафинистых нефтей, а также предотвращение образования АСПО. Разработанный ингибитор обеспечивает ингибирование асфальто-смоло-парафиновых отложений в труднодоступных и глубоководных нефтепроводах, а также лифтовых труб скважин, эффективен при низких температурах, в статических и динамических условиях.

Экспериментальная часть

В состав ингибитора входит неионогенное поверхностно-активное вещество, реагент с депрессорными свойствами и растворитель. Ингибитор парафиноотложений был приготовлен путем смешивания этих реагентов до получения однородной смеси. Введение высокомолекулярного неионогенного поверхностно-активного вещества снижает поверхностное натяжение на границе АСПО, реагент с депрессорными свойствами повышает эффективность растворения и разрушения АСПО, а присутствие растворителя приводит к сольватации диспергированных частиц асфальтенов и парафинов, препятствуя их слипанию. И использованные нефти были привезены из НГДУ им. Н.Нариманова ПО «Азнефть».

В начале исследования проверялось действие ингибиторов парафиноотложений на кинематическую вязкость, плотность и температуру застывания нефтей НГДУ им. Н.Нариманова. Результаты проведённых исследований показаны в таблицах 1, 2 и 3.

Таблица 1					
Кинематическая вязкость до и после добавки реагента					
Скв №	Кинематическая вязкость до добавки реагента, мм²/с	Кинематическая вязкость после добавки реагента, мм²/с			
		НДП-22	НДП-20	НДП-44	НДП-45
619	274.62	116.56	97.59	139.54	125.68
456	Не текучая (густая нефть)	69.83	59.06	96.36	71.19
381	Не текучая (густая нефть)	54.49	41.14	67.90	97.22

Таблица 2					
Плотность нефти до и после добавки реагента					
Скв №	Плотность нефти до добавки реагента, г/см³	Плотность нефти после добавки реагента, г/см³			
		НДП-22	НДП-20	НДП-44	НДП-45
619	0.8752	0.8705	0.8703	0.8725	0.8730
456	Не текучая (густая нефть)	0.8873	0.8870	0.8900	0.8920
381	Не текучая (густая нефть)	0.8510	0.8805	0.8650	0.8743

Таблица 3					
Температура застывания нефти до и после добавки реагента					
Скв №	Температура застывания нефти до добавки реагента, °С	Температура застывания нефти после добавки реагента, °С			
		НДП-22	НДП-20	НДП-44	НДП-45
619	+18	-10	-8	+9	+3
456	+18	-12	-9	-10	-10
453	+16	-13	-11	-22	-6
381	+20	-20	-15	-10	-5
698	+19	-19	-18	-2	-16
202	+8	-17	-15	+8	-17

Таблица 4

Физико-химические показатели ингибитора НДП-20

	Наименование показателей		Норма
1	Внешний вид		Темно коричневый цвет
2	Вязкость кинематическая при температуре 20 °С, мм²/с, не более		103.74
3	Вязкость динамическая при температуре 20 °С, мПа·с, не более		93.104
4	Плотность при 20 °С, г/см³, не менее		0.8975
5	Водородный показатель (рН) в пределах		7
6	Температура застывания, °С, не выше		< -23
7	Массовая доля, %		30-40
8	Растворимость	в воде	не растворим
		в нефти	растворим

Как видно из таблиц, среди ингибиторов парафиноотложений лучшие результаты показывает реагент НДП-20. Физико-химические свойства ингибитора НДП-20 показаны в таблице 4.

Дальнейшими исследованиями проверялось влияние этого реагента на кинематическую вязкость этих нефтей. Результаты экспериментов в графическом виде показаны на рисунке 1.

Из рисунка 1 видно, что для этих нефтей наилучшие результаты наблюдаются при расходе ингибитора 200-300 г/т.

Это связано с составом нефти, соотношением асфальтенов, парафинов и смол, а также лёгких фракций.

После увеличения определённого значения расхода ингибитора наблюдается обратный эффект, то есть кинематическая вязкость незначительно увеличивается. Это связано с

тем, что ингибитор адсорбируется на поверхности кристаллических центров и предотвращает осаждение асфальтено-смоло-парафиновых соединений в этих центрах.

Увеличение количества ингибитора выше определённого значения приводит к незначительному увеличению кинематической вязкости, т.к. частицы ингибитора мешают друг другу.

Лабораторные исследования ингибитора парафиноотложений НДП-20 на АСПО были проведены методом «холодного стержня», согласно методике «Оценка рентабельности ингибиторов с комплексным действием» [5].

Этот метод больше соответствует промышленным условиям и даёт возможность оценивать эффективность реагентов против парафиноотложений, как с качественной, так и с количественной точки зрения. Метод обеспечивает разработку технологии приме-

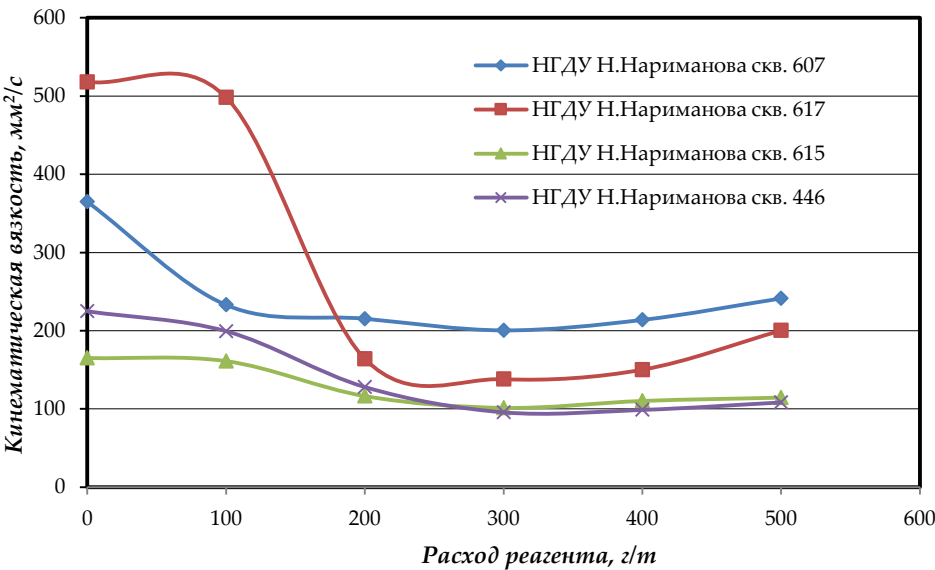


Рис.1. Зависимость кинематической вязкости от расхода реагента

ния выявленного эффективного ингибитора парафиноотложений. Он дает возможность построить кривые зависимости эффективности от расхода реагента.

Эффективность ингибиторов АСПО и их композиций определялась по формуле:

$$E = \frac{m_0 - m_p}{m_0} 100\%$$

m_0 – масса АСПО, отложившихся на стержне в контрольном опыте без добавления химического реагента (смеси ингибиторов АСПО), г;

m_p – масса АСПО, отложившихся на стержнях в опытах с добавлением химического реагента, г.

Исследование проводилось на нефти, отобранной из эксплуатационной скважины №607 НГДУ им. Н.Нариманова ПО «Азнефть». Количество парафина в данной

нефти составляет 10.8%, кинематическая вязкость – 364.75 мм²/с, динамическая вязкость – 317.81 мПа·с, плотность – 0.8713 г/см³, температура замерзания +5 °С. Результаты лабораторных исследований в графическом виде показаны на рисунках 2 и 3.

Как видно из рисунков 2 и 3, максимальная эффективность достигается при дозировке реагента 220 г/т. После увеличения количества реагента эффективность уменьшается. Объяснение этого факта совпадает с причинами изменения кинематической вязкости в зависимости от расхода реагента.

Проведенные исследования показали, что предлагаемый ингибитор парафиноотложений НДП-20 можно быть успешно применен при добыче, транспортировке и хранении высокопарафинистых нефтей.

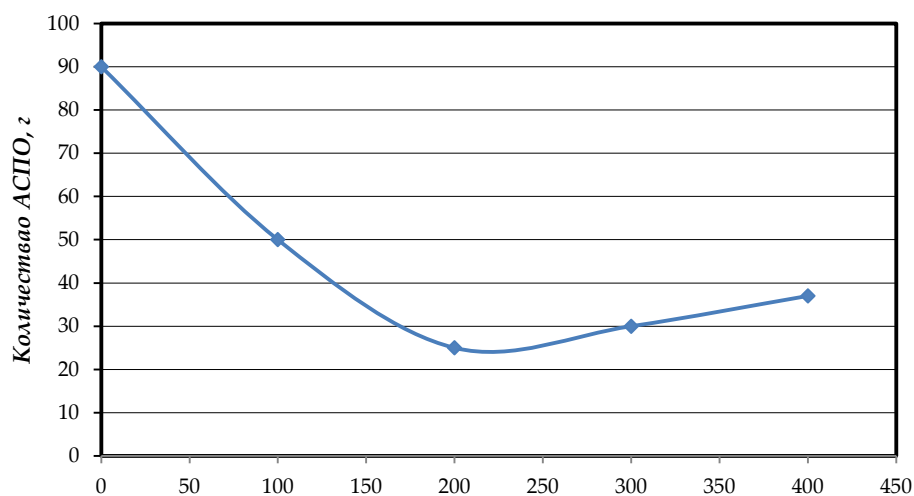


Рис.2. Изменение количества АСПО от расхода реагента

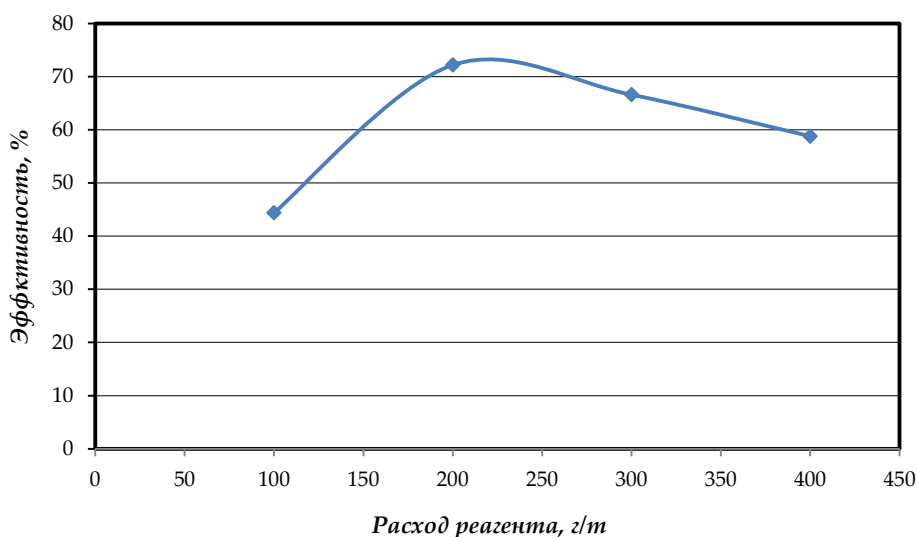


Рис.3. Эффективность осаждения АСПО от расхода реагента

Литература

1. Venkatesan R, Creek JL. (2007). Wax Deposition during Production Operations: SOTA, SPE, Chevron Energi Technology Co., Offshore Technology Conference, Texas, USA.
2. Tordal A. (2006). Pigging Of Pipelines with High Wax Content. *Publication of Pigging Products and Services Association, Statoil ASA, Stavanger, Norway.*
3. Иванова Л.В., Буров Е.А., Кошелев В.Н. (2011). Асфальто-смоло-парафиновые отложения в процессах добычи, транспорта и хранения. *Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело».* УГНГУ, № 1 – С.268-284. – ISSN 1813-503X.
4. Botne K.K. (2012). Modelling wax thickness in single-phase turbulent flow MSc thesis. *Norwegian University of Science and Technology, Department of Petroleum Engineering and Applied Geophysics.*
5. Маркин А.Н., Низамов Р.Э., Суховерхов С.В. (2011). Нефтепромысловая химия: практическое руководство. Владивосток. «Дальнаука».

References

1. Venkatesan R, Creek JL. (2007). Wax Deposition during Production Operations: SOTA, SPE, Chevron Energi Technology Co., Offshore Technology Conference, Texas, USA.
2. Tordal A. (2006). Pigging Of Pipelines with High Wax Content. *Publication of Pigging Products and Services Association, Statoil ASA, Stavanger, Norway.*
3. Ivanova L.V., Burov E.A., Koshelev V.N. (2011). Asphalt-resin-paraffin deposits in the processes of extraction, transport and storage. *Electronic scientific journal «Oil and gas business».* – USNSU, No. 1 – P.268-284. – ISSN 1813-503X
4. Botne K.K. (2012). Modelling wax thickness in single-phase turbulent flow MSc thesis. *Norwegian University of Science and Technology, Department of Petroleum Engineering and Applied Geophysics.*
5. Markin A.N., Nizamov R.E., Sukhoverkhov S.V. (2011). Oilfield chemistry: a practical guide. *Vladivostok. «Dalnauka».*

Экологически чистый ингибитор для предотвращения образования асфальтено-смоло-парафиновых отложений

К.И.Матиев¹, М.Э.Алсафарова¹, Х.И.Гасанов¹,
А.М.Самедов¹, Ш.Ю.Алиева¹, А.Е.Сулейманова²

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

²Азербайджанский государственный
экономический университет, Баку, Азербайджан

Реферат

Осаждение асфальтена, смол и парафинов (АСПО) является одним из важных источников образования нефтяных шламов. Ежегодное увеличение количества нефтяного шлама в мире создает экологическую проблему. Поэтому предотвращение отложений АСПО является важным вопросом с экологической точки зрения. Для решения данной проблемы разработан ингибитор для предотвращения образования АСПО. Предложенный ингибитор снижает температуру застывания и вязкость высокопарафинистых нефтей. Разработанный ингибитор был исследован на нефтях НГДУ им.Н.Нариманова ПО «Азнефть» в которых количество парафина превышает 10.8%.

Ключевые слова: многоязвиз; ингибитор-бактерицид.

Asfalten-qatran-parafin çöküntülərinə qarşı ekoloji effektiv reagentin işlənməsi

К.İ.Мətiyev¹, М.Е.Əlsəfərova¹, Х.İ.Нəсənov¹,
А.М.Сəмədov¹, Ş.У.Əliyeva¹, А.У.Сüleymanova²

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

²Azərbaycan Dövlət İqtisad Universiteti, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

Asfalten qatran və parafinlərin çökməsi (AQPÇ) neft şamlarının əmələ gəlməsinin mühüm mənbələrindən biridir. Dünyada neft şlamının miqdarının ilbəil artması ekoloji problem yaradır. Buna görə də asfalten qatran və parafin çöküntülərinin qarşısını almaq ekoloji baxımdan vacib məsələdir. AQPÇ qarşısını almaq üçün yeni inhibitor işlənilib hazırlanmışdır. Hazırlanmış inhibitor neftin donma temperaturunu aşağı salmaqla yüksək parafinli neftlərin özlülüyünü aşağı salır. Hazırlanmış inhibitor «Azneft» İB N.Nərimanov adına NQÇİ-nin 607 Nəli istismar quyularının neftlərində tədqiq olunmuşdur. Bu neftlərdə parafinin miqdarı 10.8%-dən yuxarıdır.

Açar sözlər: donma temperaturu; depressatorun səmərəliliyi; kinematik özlülük.

Caspian Corrosion Control

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

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II) С ДИТИОДИЭТИЛАМИНОМ

Х.И.Гасанов^{*1}, Ш.Г.Касумов²

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

²Азербайджанский медицинский университет, Баку, Азербайджан

Synthesis and Structure of Platinum(ii) Complexes with Dithiodiethylamine

Kh.I.Gasanov¹, Sh.H.Gasimov²

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

²Azerbaijan Medical University, Baku, Azerbaijan

Abstract

The interaction of dithiodiethylamine (cystamine) (L^1) with platinum compounds in non-aqueous and aqueous media has been studied. It is shown that in aqueous solutions, the L^1 disulfide bond is cleaved, followed by platinum coordination of the resulting β -mercaptoethylamine (mercamine, HL). Depending on the reaction conditions, binuclear complexes of the composition $[Pt_2(LH)_2Cl_4]$ with bridged chlorine or sulfur atoms or $[Pt_2L_2Cl_2]$ with bridged chlorine atoms are formed. An X-ray diffraction analysis of the $[Pt_2(LH)_2Cl_4]$ (I) complex was carried out. Crystals I are rhombic, at 20 °C $a=17.283(1)$, $b=9.987(1)$, $c=8.0187(9)$ Å; $R=0.030$. Molecule I is a binuclear complex in which platinum atoms are united by a pair of bridged thiolate ligands ($-SCH_2-CH_2-NH_3^+$). The metallocycle Pt_2S_2 is bent along the sulfur-sulfur line, so that the dihedral angle between the coordination planes of platinum atoms is 138°. The S-S distance equal to 2.909(1) Å is noticeably shorter than the doubled van-der-Waals radius of the sulfur atom (3.60 Å). The implementation of the reaction in benzene makes it possible to obtain a complex $(L^1H_2)[PtX_4]$ ($X=Cl, Br$) with the preservation of the sulfur-sulfur bond in the ligand. The structure of the complexes is confirmed by IR spectroscopy data.

Keywords:

Platin;
Bidentate ligand;
Cystamine;
Disulfide bond;
Mercamine;
Biological activity.

Известно, что цистамин обладает способностью предотвращать или облегчать течение общей лучевой реакции организма, возникающей при действии больших доз рентгеновских и гамма-лучей. При этом происходит расщепление дисульфидной связи с образованием на первой стадии β -меркаптоэтиламина (меркамина) [1,2].

Изучение взаимодействия цистамина $NH_2CH_2CH_2S-SCH_2CH_2NH_2$ (L^1) с соединениями палладия, ртути, серебра, меди показало, что при этом также происходит расщепление дисульфидной связи с координацией металлом образующихся депротонированных молекул β -меркаптоэтиламина $HSCH_2CH_2NH_2$ [3, 4]. Сведений о комплексных соединениях платины с цистамином до нашего исследования в литературе не найдено. Однако представляет определенный интерес рассмотрение имеющих в литературе данных по комплексам палладия с (β -меркаптоэтиламином (LH).

Из литературных данных следует, что LH образует с палладием (II) два типа соединений: мооядерный комплекс PdL_2 и трехъядерный комплекс $[Pd_3L_4]Cl_2$. Соединение PdL_2 впервые было синтезировано при взаимодействии стехиометрических количеств $K_2[PdCl_4]$ со щелочным раствором $LH \cdot HCl$ [5]. Авторы [6] исследовали строение этого комплекса методом ИК-спектроскопии с использованием изотопного замещения по металлу ($104Pd/110Pd$) и по аминогруппе (NH_2/ND_2) и доказали, что в комплексе PdL_2 скелет PdN_2S_2 имеет цис-конфигурацию, о чем свидетельствует наличие двух полос валентных колебаний как $\nu(PdN)$ ($421, 309 \text{ см}^{-1}$), так и $\nu(PdS)$ (368 и 337 см^{-1}).

Изменение соотношения исходных реагентов приводит к образованию трехъядерных комплексов палладия: как гомометаллического $[Pd_3L_4]Cl_2$ [5], так и гетерометаллических: $[PdNi_2L_4]Cl_2$ либо $[Pd_2NiL_4]Cl_2$. При взаимодействии комплекса $[Pd_2NiL_4]Cl_2$ с тетрахломеркурата-анионом в водном растворе происходит замещение Ni на Hg с образованием комплекса $[Pd_2HgL_4][HgCl_4]$ [7].

*E-mail: x.gasanov58@gmail.com

<http://dx.doi.org/10.54787/CCC.LLC.20220400022>

Проведенные нами ранее исследования взаимодействия солей платины с $L^1 \cdot 2HCl$ в щелочных средах (pH10) показали, что образуется соединение с соотношением $Pt:L^1:C^1=3:4:2$, аналогичное по составу соединению, полученному при взаимодействии с β -меркаптоэтиламиноном - $[Pt_3L_4]Cl_2$ [6]. Однако в результате рентгеноструктурного исследования было установлено, что образуется не трехядерный, а гексаядерный комплекс некластерного типа $[Pt_6L_8C_{14}]$ [8, 9].

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия солей платины (II) с дигидрогалогенидом цистамина в неводных и водных средах в интервале pH 1 - 7.

Экспериментальная часть

В работе использовали дигидрохлорид цистамина фирмы «Fluka» без дополнительной очистки. $K_2[PtCl_4]$, $H_2[PtCl_4]$, $K_2[PtBr_4]$, $H_2[PtBr_4]$, $(C_6H_5CN)_2PtX_2$ ($X=Cl, Br$) получены по методике [10].

Синтез комплекса $[Pt_2(LH)_2C_{14}]$ (мостиковые атомы серы, I).

К отфильтрованному раствору 1.17 г (0.65 ммоль) $H_2[PtCl_4]$ в смеси 5 мл воды с 5 мл концентрированной HCl добавляли при перемешивании 1.48 г (0.65 ммоль) $L^1 \cdot 2HCl$, растворенного в 10 мл воды, при этом цвет раствора становился бледно - красным. При упаривании этого раствора на водяной бане при температуре 70-75 °C до малого объема выпадал осадок, содержащий кристаллы желтовато-красного цвета, которые были отобраны под микроскопом и проанализированы. Вещество мало растворимо в воде и нерастворимо в спирте, ацетоне, хлороформе, четыреххлористом углероде, бензоле, эфире.

Синтез комплекса $[Pt_2(LH)_2 2C_{14}]$ (мостиковые атомы хлора, II).

К отфильтрованному раствору 0.67 г (0.38 ммоль) $H_2[PtCl_4]$ в смеси 5 мл H_2O с 5 мл концентрированной HCl добавляли раствор 0.86 г (0.38 ммоль) $L^1 \cdot 2HCl$ в 10 мл воды при перемешивании. При этом цвет раствора изменялся от светло-красного до желтого. Через 5 мин при температуре 35-40 °C из раствора выпадал осадок темно-желтого цвета. Осадок отфильтровывали и высушивали сначала на воздухе, затем в вакууме до постоянного веса. Выход 0.93 г (48%). Вещество мало растворимо в воде и нерастворимо в спирте, ацетоне, хлороформе, четыреххлористом углероде, бензоле, эфире.

Синтез комплекса $[Pt_2(LH)_2Br_4]$ (IIIa).

К раствору 0.37 г (1.40 ммоль) $H_2[PtBr_4]$ в смеси 5 мл H_2O с 10 мл концентрированной HBr добавляли раствор 0.32 г (1.40 ммоль) $L^1 \cdot 2HBr$ в 10 мл воды при перемешивании. Через 10-15 мин при температуре 45-50 °C из раствора выпадал осадок светло вишневого цвета. Осадок отфильтровывали и высуши-

вали сначала на воздухе, затем в вакууме до постоянного веса. Выход 0.36 г (44%). Вещество нерастворимо в спирте, хлороформе, четыреххлористом углероде, бензоле, эфире.

Синтез комплекса $[Pt_2L_2C_{12}]$ (III).

Метод 1. В отфильтрованный раствор 0.57 г (1.74 ммоль) $K_2[PtCl_4]$ в 10 мл воды добавляли раствор 0.39 г (1.74 ммоль) $L^1 \cdot 2HCl$ в 10 мл воды. При перемешивании раствора выпадал осадок зеленовато-желтого цвета. Реакционную смесь нагревали до 50-60 °C и охлаждали до комнатной температуры. Затем осадок отфильтровывали, промывали водой, спиртом и эфиром. Высушивали сначала на воздухе, затем в вакууме до постоянного веса. Выход 0.33 г (45%).

Метод 2. Соединение II при промывании водой на фильтре изменяло свой цвет и из темно-желтого становилось зеленовато-желтым. Полученный таким образом твердый продукт промывали спиртом, эфиром, высушивали до постоянного веса.

Метод 3. Комплекс V (см. ниже) нагревали в воде в течение 40 мин. при температуре 50-55 °C. При этом выпадал осадок зеленовато-желтого цвета. Осадок отфильтровывали и высушивали до постоянного веса.

Метод 4. При перемешивании раствора 0.58 г (1.74 ммоль) $K_2[PtCl_4]$ в 10 мл воды и 0.39 г (3.48 ммоль) меркамина выпадает осадок зеленовато-желтого цвета. Осадок отфильтровывали, высушивали до постоянного веса сначала на воздухе, затем в вакууме.

Идентичность строения комплексов, полученных методами 1-4, доказана с помощью ИК-спектроскопии. Вещество нерастворимо в воде, спирте, ацетоне, хлороформе, четыреххлористом углероде, бензоле, эфире.

$[PtL_2Br_2]$ получали по методике, аналогичной той, что была использована для синтеза $[Pt_2L_2Cl_2]$ (метод 1). Выход 43%.

С и н т е з к о м п л е к с а $[Pt_2(LH)_2\{S(CH_2CH_2COOH)_2\}C_{12}]Cl_2$ (IV).

Из 0.62 г (1.21 ммоль) комплекса I готовили суспензию в 20 мл бензола. К суспензии при перемешивании на магнитной мешалке добавляли 0.37 г (2.42 ммоль) тиодипропионовой кислоты $S(CH_2CH_2COOH)_2$ в виде порошка. Реакционную смесь перемешивали в течение полутора часов при комнатной температуре, затем нагревали при 40-45 °C в течение 10 мин. При этом выпадал осадок желтоватого цвета, который отфильтровывали, промывали сначала бензолом, затем эфиром. Высушивали на воздухе, затем в вакууме до постоянного веса. Выход 0.87 г (89%). Вещество слабо растворимо в спирте, нерастворимо в хлороформе, четыреххлористом углероде, бензоле, эфире, ацетоне. При растворении комплекса в воде выпадает осадок желтооранжевого цвета, который после высушивания до постоянного веса по составу и ИК-спектру идентичен III.

Таблица 1

Результаты элементного анализа комплексов I–VI

Комплекс	Брутто-формула	Содержание (вычислено/найдено), %			
		Pt	C1(Br)	S	N
I	$C_4H_{14}N_2S_2Pt_2Cl_4$	56.86/56.41	20.66/20.87	9.34/9.60	4.08/4.20
II	$C_4H_{14}N_2S_2Pt_2Cl_4$	56.86/56.63	20.66/20.57	9.34/9.51	4.08/4.31
IIa	$C_4H_{14}N_2S_2Pt_2Br_4$	45.16/45.39	36.99/36.58	7.42/7.30	3.24/3.17
III метод 1	$C_4H_{12}N_2S_2Pt_2Cl_2$	63.62/63.84	12.91/12.77	10.45/10.26	4.56/4.42
метод 2		63.62/63.92	12.91/12.81	10.45/10.36	4.56/4.61
метод 3		63.62/63.86	12.91/12.69	10.45/10.66	4.56/4.48
метод 4		63.62/63.72	12.91/12.76	10.45/10.71	4.56/4.63
IV	$C_{16}H_{34}N_2S_4O_8Pt_2Cl_4$	37.44/37.30	13.54/13.85	12.30/12.52	2.68/2.46
V	$C_4H_{14}N_2S_2PtCl_4$	39.77/39.44	28.78/28.54	13.07/13.39	5.70/5.95
VI	$C_4H_4N_2S_2PtCl_2Br_2$	33.63/33.65	12.22/12.53	11.05/13.25	4.82/4.50

Синтез комплекса (L1H₂)[PtX₄] (V).

К отфильтрованному раствору 0.22 г (0.58 ммоль) $(C_6H_5CN)_2PtCl_2$ в 20 мл бензола добавляли при перемешивании 0.13 г (0.58 ммоль) порошка твердого $L^1 \cdot 2HCl$. Раствор перемешивали сначала при комнатной температуре в течение 2 ч, затем при температуре 40–45 °С около 30 мин. При охлаждении раствора до комнатной температуры выпадал осадок, который отфильтровывали, промывали бензолом, затем эфиром. Высушивали сначала на воздухе, затем в вакууме до постоянного веса. Выход 0.19 г (81%). Вещество нерастворимо в ацетоне, бензоле, хлороформе, четыреххлористом углероде, эфире. В воде растворяется с разложением.

Синтез комплекса (L1H₂)[PtCl₂Br₂] (VI).

К отфильтрованному раствору 0.29 г (0.62 ммоль) $(C_6H_5CN)_2PtBr_2$ в 20 мл бензола добавляли 0.12 г (0.62 ммоль) порошка $L^1 \cdot 2HCl$. Реакционную смесь перемешивали 3 ч при комнатной температуре, нагревали в течение 45 мин до 45–50 °С, затем нагревание прекращали и перемешивание продолжали в течение 12 ч до выпадения осадка, который отфильтровывали, промывали бензолом, затем эфиром, высушивали сначала на воздухе, затем в вакууме до постоянного веса. Выход 0.23 г (78%). Вещество нерастворимо в ацетоне, спирте, бензоле, хлороформе, четыреххлористом углероде, эфире. В воде растворяется с разложением. Аналитические данные комплексов I–VI приведены в таблице 1.

ИК-спектры исходных веществ и комплексов были измерены на спектрометрах Thetmoscientific, Nicoletis 10 и Bruker IFS–113V в вазелиновом или в суспензии фторированных масел, а так же в виде таблеток с KBr в диапазоне 50–4000 см⁻¹, в твердом состоянии (суспензии в вазелиновом или фторированном масле, таблетки с KBr и CsI).

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РЭС) (получены на спектрометре Varian VIEE-15. В качестве стандарта применяли линию C1s – 285.0 эВ. Воспроизводимость энергий отрыва электронов составляла ±0.1 эВ.

Рентгеноструктурные данные – параметры элементарной ячейки и интенсивности 1619 отражений с $I > 2\sigma$ – получены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker X8 APEX, оснащенном двух координатным ССД – детектором, при 273(2)К с использованием молибденового излучения и графитового монохроматора по стандартной методике ($\lambda MoK\alpha$, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, $2\theta_{max}=56^\circ$). Структура расшифрована методом тяжелого атома, уточнена методом наименьших квадратов (МНК), сначала в изотропном, а затем в анизотропном приближении. В разностном синтезе выявлены все атомы водорода, рассчитанные геометрически. Окончательное уточнение МНК в полноматричном анизотропном приближении для неводородных атомов и в изотропном для атомов водорода доведено до $R=0.030$; $RW=0.045$ по 1550 отражениям с $F_2 > 3\sigma$. Координаты атомов приведены в таблице 2, длины связей и

Таблица 2

Координаты неводородных атомов ($\times 10^5$) в комплексе I

Атомы	x	y	z
Pt(1)	16493(2)	17829(3)	15692(4)
C1(1)	0.12307	0.00452	0.01325
C1(2)	0.04670	0.24054	0.05362
S(1)	21333(5)	38110(10)	23616(14)
N(1)	5650(30)	53160(60)	26110(70)
C(1)	17820(30)	51080(50)	9430(70)
C(2)	12210(3)	60410(50)	18150(90)

валентные углы даны в таблице 3.

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град
Pt(1)-C1(1)	2.354(1)	S(1)Pt(1)Cl(2)C1(2)	96.51(4)
Pt(1)-C1(2)	2.370(1)	S(1)Pt(1)S (1A)	79.32(4)
Pt(1)-S(1)	2.281(1)	S(1A)Pt(1)Cl (1) A) Pc1(1)C1(1)	93.46(4)
Pt(1)-S(1 A)	2.276(1)	C1(1)Pt(1)C1 (2)	91.56(4)
S(1)-C(1)	1.827(5)	Pt(1)S(1)Pd (1A)	91.73(3)
C (1)-C(2)	1.516(8)	Pt(1)S(1)C (1)	109.5(2)
C(2)-N(1)	1.490(8)	Pt(1A)S(1)C (1)	108.5(2)
		S(1)C(1)C(2)	111.2(4)
		C(1)C(2)N(1)	112.7(4)

Результаты и их обсуждение

Изучение взаимодействия дигидрохлорида цистамина с различными соединениями платина показало, что характер образующихся продуктов зависит от условий реакции

Строение комплекса I установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Кристаллы I ромбические, при 20 °С $a=17.283(1)$, $b=9.987(1)$, $c=8.0187(9)$ Å; $V=1384.0(3)$ Å³, $Z=4$ пр. гр. Рссп. Молекула расположена в частном положении на оси 2.

Молекула 1 (рис.1) представляет собой

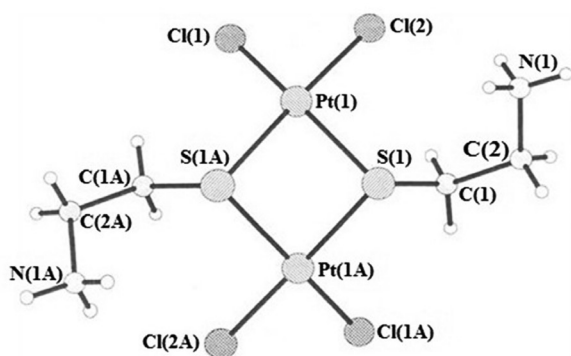
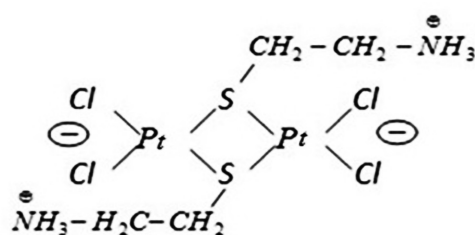


Рис.1. Молекулярная структура и нумерация атомов комплекса 1

бидерный комплекс, в котором атомы платина, имеющие по два концевых атома хлора, объединены парой мостиковых тиолатных лигандов $-SCH_2CH_2NH_3^+$. Ось 2 проходит через середину металлоцикла, перпендикулярно его среднеквадратичной плоскости. Атомы платина имеют плоскоквадратную координацию. Металлоцикл Pt_2S_2 перегнут по линии сера-сера, так что двугранный угол между координационными плоскостями атомов платины равен 1380. Уголь Pt(1)S(1)Pt(1A) равен 91.730, а угол S(1)Pt(1)S(1A)-79.320. Расстояние Pt-Pt в цикле (3.271(1) Å) факти-

чески совпадает с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов (3.26Å), тогда как расстояние S-S (2.909(1)Å), заметно короче удвоенного ван-дер-ваальсова радиуса атома серы (3.60 Å) [11]. Однако это последнее расстояние существенно длиннее чем в молекуле цистамина (2.06Å) [12]. Таким образом, рентгеноструктурным исследованием установлено, что в условиях химической реакции происходит разрыв связи сера-сера исходной молекулы цистамина с последующей координацией образующегося протонированного по амино группе и депротонированного по сульфгидрильной группе β-меркаптоэтиламина.

Схематически строение комплекса I может быть представлено следующим образом:



Положительные заряды локализованы на атомах азота а отрицательные на атомах хлора. Обе связи Pt-S (2.281 и 2.276 Å) выравнены но заметно короче, чем в других комплексах платины, в которых атомы металла объединены парой мостиковых тиолатных лигандов (2.282-2.454 Å, среднее значение 2.359 Å [12-15]). Такое сокращение расстояний Pt-S в комплексе I, по-видимому, обусловлено его цвиттер-ионной природой.

Длина связи Pt-C1 в различных комплексах платина может меняться в довольно широких пределах, в частности, в зависимости от природы транс-лиганда. Для тех комплексов, в которых в транс-положении к связи Pt-C1 расположен лиганд со слабой π-акцепторной способностью длина связи Pt-Cl составляет 2.30-2.34 Å [16-19]. Если же лиганд способен проявлять значительное транс-влияние (σ-связанный атом углерода, карбеновый лиганд), то связь Pt-Cl удлинится до 2.35-2.45 Å [20-23]. В комплексе I длины связей Pt-C1(1) и Pt-C1(2) (2.354 и 2.370 Å) близки к нижнему пределу значений, характерных для второй группы комплексов со связью Pt-C1. В то же время в бидерном дианионе $[Pt_2Cl_6]^{2-}$ длины связей платина с концевыми атомами хлора составляют 2.25-2.27 Å [24-25], т.е. короче, чем в исследованном нами комплексе I и чем в комплексах платины, рассмотренных выше и относящихся к первой группе. Следует отметить небольшое, но значимое (16σ) различие длин связей Pt-Cl(1) и Pt-Cl(2) в комплексе I. Сопоставление длин связей Pt-Cl в исследованном комплексе I с имеющимися в лите-

ратуре данными [16-26] свидетельствует, что, по-видимому, предложенная выше цвнтер-ионная схема строения комплекса не вполне отражает характер делокализации отрицательного заряда в нем и степень участия двух атомов хлора в этой делокализации.

Сопоставление межатомных расстояний в координированном меркамине и гидрохлориде меркамина [27] показывает, что при координации иплатина длины связей C-S и C-N в лиганде практически не меняются, однако при этом происходит укорочение связи C-S от 1.86 Å в свободном гидрохлориде меркамина до 1.827 Å в комплексе 1, при этом угол SC(1)C(2) уменьшается также от 113.4° в свободном лиганде до 111.2° в комплексе I. Как и в свободном лиганде, в комплексе I β-меркаптоэтиламин имеет гош-конформацию с углом поворота 55° (угол между плоскостями SCC и CCN) вокруг связи C-S.

И, наконец, в кристалле молекулы I образуют трехмерную сетку межмолекулярных водородных связей Cl(1)⋯H(Nⁱ₁)-Nⁱ₁, Cl(2)⋯H(Nⁱ₁)-Nⁱ₁ (расстояния Cl⋯H 2.41, 2.46 Å; Cl⋯N 3.196, 3.238 Å соответственно, преобразование $i [(-x)(-0.5 + y)(0.5 - z)]$; преобразование $j [(x)(0.5 - y)(-0.5 - z)]$). Третий атом водорода в системе водородных связей участия не принимает. Никаких оснований для вывода о существовании в комплексе I внутримолекулярного взаимодействия MN+3⋯S не имеется.

Данные ИК-спектров (табл. 4) хорошо согласуются с результатами РСА, согласно которым центральный металлоцикл Pt₂S₂ в комплексе I неплоский (перегнут по линии сера-сера) и имеет локальную симметрию C_{2v}. Наиболее

характерными в спектрах хлоридных комплексов Pt являются частоты валентных колебаний ν(PtCl), которые дают интенсивные полосы в области 300-380 см⁻¹. Для колебаний связей Pt-C1 (типов A1+B1+B₂).

Действительно, в ИК-спектре комплекса 1 наблюдаются три полосы ν (PtCl) с частотами 378, 366 и 332 см⁻¹, что согласуется с неплоским строением металлоцикла в этом комплексе. Валентным колебаниям ν (PtS) соответствуют полосы при 287 и 273 см⁻¹. Протонированная аминогруппа характеризуется широким поглощением в области 2000-3200 см⁻¹ и полосами деформационных колебаний ν (NH⁺₃) около 1583 и 1561 см⁻¹.

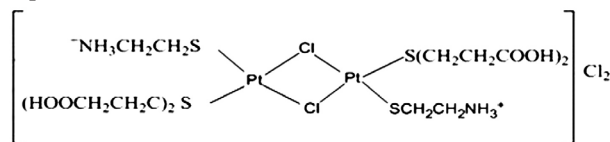
Данные РЭС также согласуются с наличием в комплексе I протонированной NH⁺₃-группы (E_{св}(N1_s)=401.4 эВ), такой же, как и в исходном гидрохлориде цистамина (E_{св}(N1_s)=401.4 эВ), и атома серы, координированного платиной (E_{св}(S_{2p})=163.4 эВ).

ИК-спектр комплекса II существенно отличается от спектра комплекса I. В нем также наблюдаются три полосы ν (PtCl) при 361, 310 и 289 см⁻¹, которые смещаются при замещении Cl на Br до 250, 205 и 188 см⁻¹ в спектре комплекса IIa. Пониженные значения двух последних частот в спектрах II и IIa позволяют предположить, что они относятся к валентным колебаниям ν (PtXM) с участием не концевых, а мостиковых атомов галогена. Частота 361 см⁻¹ лежит в области, характерной для колебаний концевых связей ν (PtClK). Наличие двух полос ν (PtXM) и одной полосы ν (PtClK) характерно для биядерных комплексов типа [Pt₂L₂X₄] (X=Cl, Br) с галогенидны-

Таблица 4
Основные колебательные частоты (см⁻¹) в ИК-спектрах комплексов I-V

Отнесение	I	II		III		IV	V	
	Cl	Cl	Br	Cl	Br	Cl	Cl	Cl, Br
ν (NH ₃ ⁺)	3200-	3200-	3200-	3296	3282	3200-	3200-	3200-
ν (NH ₂)	2000	2000	2000	3191	3184	2000	2000	2000
				3118	3114			
ν (C=O)						1695		
δ(NH ₃ ⁺)	1583	1570	1567	1569	1564	1582	1603	1603
δ(NH ₂)	1561	1561				1565	1592	1592
ν (PtX _κ)	378						327	301
	366	361	250					252
	332							
ν (PtX _μ)		310	205	268	202	286		
		289	188	260	197	270		
ν (PtS _κ)		382	392	386	385	395		
				381	379	379		
						353		
						336		
ν (PtS _μ)	287							
	273							
ν (PtN)				338	332			
				327	324			

ми мостиками и транс-расположением L [28, 29]. Это позволяет предположить следующее строение комплекса II:



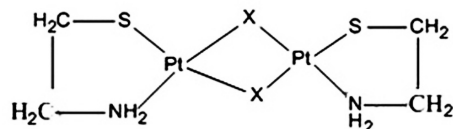
Валентные колебания связей Pt-S в ИК-спектрах комплексов II и IIa имеют частоты 392 и 382 см^{-1} соответственно. Наличие одной полосы $\nu(\text{PtS})$ согласуется с транс-строением этих комплексов. Колебания $\nu(\text{PtS})$ в случае комплексов II и IIa имеют более высокие частоты по сравнению с $\nu(\text{PtS})$ в спектре I, что определяется концевым, а не мостиковым характером этих связей. Протонированная аминогруппа в комплексе II имеет те же частоты, что и в комплексе I.

При обработке комплексов II и IIa водой происходит депротонирование аминогруппы и замыкание хелатного цикла с образованием связи Pt-N и вытеснением концевого атома хлора из координационной сферы платина. При этом образуются комплексы III состава $[\text{Pt}_2\text{L}_2\text{X}_2]$.

В низкочастотном ИК-спектре комплекса III ($\text{X}=\text{Cl}$) наблюдается сильная широкая дублетная полоса с максимумами 268 и 260 см^{-1} . В спектре комплекса III ($\text{X}=\text{Br}$) вместо нее появляется сходная по контуру и интенсивности полоса с максимумами 202 и 197 см^{-1} . Сдвиг частот при замене галогена свидетельствует о том, что указанные полосы обусловлены валентными колебаниями $\nu(\text{PtX})$, а пониженное значение этих частот по сравнению с обычными значениями $\nu(\text{PtXK})$ позволяет отнести их к колебаниям мостиковых групп PtXPt. Исходя из этого можно предположить, что комплекс III имеет биядерное строение с мостиковыми атомами галогена и плоским центральным фрагментом Pt_2X_2 . Действительно, в случае плоского строения центрального узла комплекса (локальная симметрия D_{2h}) в ИК-спектре должны наблюдаться две полосы $\nu(\text{PtX})$ типов симметрии B_2 и B_{3g} . Ранее было показано [30], что расщепление между ними зависит от внутрициклического угла и для комплексов Pt обычно не превышает 10-15 см^{-1} . Так например, в π -аллильном комплексе $[(\eta^3\text{-Allyl})\text{PtCl}]_2$ эти частоты равны 254 и 243 см^{-1} [30].

Полосы 386 и 381 см^{-1} в ИК-спектре III ($\text{X}=\text{Cl}$) отнесены к $\nu(\text{PtS})$, поскольку они не смещаются при замене Cl на Br и близки к частотам $\nu(\text{PtS})$ концевых связей PtS в комплексе II. Полосы 338 и 327 см^{-1} могут быть отнесены к колебаниям $\nu(\text{PtN})$. Присутствие в спектре двух полос $\nu(\text{PtS})$ и двух полос $\nu(\text{PtN})$

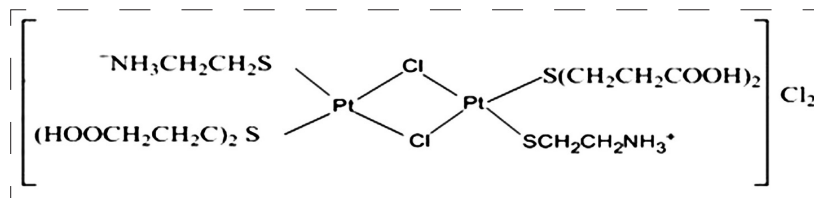
согласуется с цис-расположением донорных атомов лигандов (симметрия C_{2v}). Таким образом, при гидролизе комплекса II происходит изменение транс-конфигурации его скелета и образующийся при этом комплекс III имеет цис-строение координационного узла:



Координированная платиной аминогруппа имеет частоты $\nu(\text{NH}_2)$ 3296, 3191 и 3118 см^{-1} . Данные РЭС согласуются с наличием в комплексе III координированных с платиной атомов азота ($E_{\text{св}}(\text{N}1_s)=400.1$ эВ) и серы ($E_{\text{св}}(\text{S}2p)=163.5$ эВ).

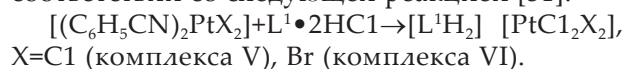
Кроме вышеописанного метода, комплекс III был получен и другими путями: при взаимодействии цистамина с водным раствором $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, в результате распада «ониевого» комплекса палладия с цистамином (V) в воде, и в результате взаимодействия $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ с меркамином (см. экспериментальную часть).

Сохранить протонированную аминогруппу координированного меркамина можно лишь в неводной среде (бензол). При действии на комплекс II тиодипропионовой кислоты (ТДПК) две ее молекулы входят в координационную сферу платина вместо двух концевых атомов хлора и координируются атомом платина монодентатно по атому серы с образованием комплекса $[\text{Pt}_2(\text{LH})_2(\text{ТДПК})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ (IV). По данным ИК-спектров, комплекс IV имеет биядерное строение и содержит мостиковые атомы хлора ($\nu(\text{PtCl})=286$ и 270 см^{-1}). К колебаниям $\nu(\text{PtS})$ (меркамин) и $\nu(\text{PtS})$ (ТДПК) можно отнести полосы 395, 379, 353 и 336 см^{-1} . Карбоксильные группы ТДПК не ионизированы ($\nu(\text{C=O})=1695$ см^{-1}). Протонированная аминогруппа характеризуется широкой размытой полосой $\nu(\text{NH}_3^+)$ с максимумом около 3100 см^{-1} . Таким образом, комплексу IV можно приписать строение:



При обработке комплекса IV водой при температуре 70 °С происходит вытеснение двух молекул тиодипропионовой кислоты из координационной сферы платина и замыкание цикла с образованием комплекса, ИК-спектр которого идентичен спектру комплекса III, что также является доводом в пользу структуры IV с мостиковыми атомами хлора.

При взаимодействии солей платина с дигидрохлоридом цистамина в бензоле можно не только сохранить протонированную аминогруппу, но и предотвратить расщепление связи S-S. Для осуществления этой реакции был разработан метод формирования комплексного тетрацидоаниона платина в отсутствие галогеноводородных кислот, заключающийся в дополнении координационной сферы платина двумя галогенидными атомами $L^1 \cdot 2NH$ в соответствии со следующей реакцией [31]:

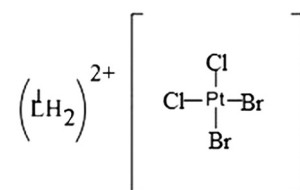


Строение комплекса V подтверждается ИК-спектром, в котором имеется интенсивная полоса при 327 см^{-1} , характерная для плоскоквадратного аниона $[PtCl_4]^{2-}$ симметрии D_{4h} . Протонированная группа NH_3^+ цистамина характеризуется рядом полос $\nu(NH_3^+)$ в области $2000-3150 \text{ см}^{-1}$ и двумя полосами $\delta(NH_3^+)$ при 1603 и 1592 см^{-1} .

Этим методом был синтезирован также катионно-анионный комплекс платина VI со смешанным хлоридо-бромидным анионом, получить который кислотным методом не удастся. В длинноволновом ИК-спектре комплекса VI исчезает полоса $\nu(PtCl)$ аниона $[PtCl_4]^{2-}$ (327 см^{-1}), наблюдаемая в спектре V, и появляются две новые полосы около 301 и 252 см^{-1} , которые относятся к колебаниям $\nu(PtCl)$ и $\nu(PtBr)$ в анионе $[PtCl_2Br_2]^{2-}$.

Для определения относительного расположения атомов хлора и брома в анионе был проведен модельный расчет колебаний ионов $[PtCl_4]^{2-}$, $[PtBr_4]^{2-}$, цис- и транс- $[PtCl_2Br_2]^{2-}$. Из расчета следует, что в плоскоквадратном комплексе колебания двух фрагментов $XPtX$, расположенных под углом 90° , кинематически не связаны и мало влияют друг на друга. Поэтому при транс-расположении двух одинаковых атомов галогена (симметрия D_{2h}) частоты $\nu(PtX)$ линейных фрагментов $ClPtCl$ и $BrPtBr$ должны быть близки к частотам $\nu(PtX)$ ионов $[PtCl_4]^{2-}$ (327 см^{-1}) и $[PtBr_4]^{2-}$ (243 см^{-1}). В случае цис-расположения двух одинаковых атомов галогенов (симметрия C_{2v}), согласно

правилам отбора, в ИК-спектре можно ожидать присутствия четырех валентных колебаний $\nu(PtX)$, однако из-за слабого колебательного взаимодействия частоты двух линейных фрагментов $ClPtBr$ будут близки и в спектре можно ожидать появления только двух полос $\nu(PtX)$ (синфазные и антифазные колебания связей $PtCl$ и $PtBr$). Поскольку в каждое из этих колебаний дают вклад как связь $PtCl$, так и связь $PtBr$, то их частоты должны отличаться от частот $\nu(PtX)$ в ионах $[PtX_4]^{2-}$. Наличие в спектре VI двух новых полос (301 и 252 см^{-1}) по сравнению с $[PtCl_4]^{2-}$ позволяет заключить, что одноименные атомы галогена и анионе $[PtCl_2Br_2]^{2-}$ находится в цис-положении друг к другу, т.е. комплекс VI имеет строение:



При обработке комплексов V и VI водой при температуре 50°C образуются биядерные комплексы платина, строение которых аналогично строению комплекса III.

Таким образом, изучение взаимодействия дигидрохлорида цистамина с различными соединениями платина в водных растворах при pH 1-7 показало, что во всех случаях происходит образование комплексов с продуктом расщепления цистамина по дисульфидной связи - (β -меркаптоэтиламино (меркамино) (LH).

В кислых средах (при $pH < 1$) образуются комплексы состава $[Pt_2(LH)_2Cl_4]$ с протонированной аминогруппой и координацией лиганда атомом платина через атом серы. При этом, в зависимости от температуры реакции, возможен синтез комплексов одного и того же состава, но разного строения: при 70°C образуется соединение с мостиковым положением атомов серы (комплекс I), а при более низких температурах ($30-500$) с мостиковым положением атомов хлора (комплекс II).

Литература

1. Пятковская Н.Н., Брумберг И.Е. (1982). Радиозащитные свойства органических соединений. *Радиобиология* Т. 22. № 2. С. 183.
2. Куна П. (1989). Химическая радиозащита, М., Медицина; И.Л., С.191. *Радиобиология*. 1982. Т.22. №4. С.5.
3. Busch D.H., Burke J.A. et al. (1963). Morris M.L. Metal complexes of β -mercaptoamines and their reactions with alkyl halides. *Adv. Chem. Ser.* No. 37. P. 125.
4. Jocelyn P.C. Biochemistry of SH-groups. N.Y.: Biochemistry of the SH group. New York, Academic press. 1972. P.347.

References

1. Pyatkovskaya N.N., Brumberg I.E. Radioshchitnaya svoystva organicheskikh soedinenij.// *Radiobiologiya*. 1982. T. 22. № 2. S. 183.
2. Kuna P. (1989). M., Medicina; I.L., S.191. *Radiobiologiya*. 1982. T. 22. № 4. S. 5
3. Busch D.H., Burke J.A. et al. (1963) ., Morris M.L. Metal complexes of β -mercaptoamines and their reactions with alkyl halides. *Adv. Chem. Ser.* No. 37. P. 125.
4. Jocelyn P.C. Biochemistry of SH-groups. N.Y.: Biochemistry of the SH group. New York, Academic press. 1972. P.347.

5. Jicha D C., Busch D.H. (1962). Complexes derived from strongly field ligands. XIV. Heterometallic trinuclear complexes of b - mercaptoethylamine. *Inorg. Chem.* V. 1. No. 4. P. 872.
6. Schlapfer C.W., Nakamoto K. (1972). Far – Infrared spectra of - mercaptoalkylamine complexes nickel (II) and palladium (II). *Inorg. Chem. Acta.* V. 6. No. 1.P. 177.
7. Атанова Н.В., Добрынина Н.А., Кирьянова Ю.А., Николаева Л.С., Султанова В.С. (1996). Комплексообразование Ln^{3+} с D – пеницилламином. *Ж. неорган. химии*, Т.41. №2. С.245-249.
8. Ефименко И.А., Гасанов Х.И., Иванова Н.А., Локмин Б.В., Захаров А.А., Кузьмина Л.Г. (2000). Взаимодействие соединений палладия с дитиодиэтиламином (цистамином). *Коорд. химия*, Т.26, №2, С.117-124.
9. Ефименко И.А., Гасанов Х.И., Горбунова Е.Ю., Курбакова А.П., Михайлов Ю.Н. (1992). Новые гексаядерный комплекс Pd (II) с b – меркаптоэтиламином некластерного типа $[\text{Pd}_6(\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{S})_8\text{Cl}_4]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=5,10$) Докл. РАН. Т.326. №4. С.654.
10. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. (1964). Под ред. И.И. Чернышева. М.: Наука, С.340.
11. Minehetti G., Cinellu MA., Chelucci G., Gladioli S. HJ. (1986). Metallorganische reaktionen konjugierter aromethine synthese und struktur vom monoazadienkomplexendes. Nickels. *J. Organomet. Chem.*, V.308, №1, p.105-118.
12. Vedavathi B.M., Vijayan K.H. (1979). Current Science. The crystal and molecular structure of the radioprotectant cystamine dihydrochloride. *Current Science.* V.48, №23, p.1028-1030.
13. Гасанов Х.И., Фатуллаева С.С., Тагиев Д.Б., Мирзай Дж.И. (1998). Исследование взаимодействий в биядерных комплексных палладия (II) с продуктом расщепления дитиодиэтиламина – меркамином. *Азербайджанский химический журнал*, №3, с.38-42.
14. Fenn R.H., Segrott G.R. (1972,). Crystal Structure of Di-m - pentafluorobenzenethiolato – trans – bis [(pentafluorobenzenethiolato) (triphenylphosphine) palladium (II)]: A second Crystal Form. *Dalton Trans.*, №3, P.330-334.
15. Fenn R.H., Segrott G.R. (1970). Grystal Structure of Di-m - pentafluorobenzenethiolatobis (pentafluorobenzenethiolato)-bis (triphenylphosphine) dipalladium (II) . $[\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})\text{-(SC}_6\text{F}_5)_2]_2$. *J. Chem. Soc., A* №19, P.3197-3202.
16. Kunchur N.R. (1968). The Grystal Structure of Palladium – Propyl Mercaptide. *Asta Grustallogr.*, V.24 B, №12, P.1623-1633.
17. Moyano A., Rosol M., Moreno R., Cópez L., Maestro M.A. (2005). Oxazoline-Mediated Interannular Cyclopalladation of Ferrocene: Chiral Palladium (II) Catalysts for the Enantioselective Aza-Claisen Rearrangement. *Angew. Chem. Int. Ed.* V. 44.P.1865.
18. Alcock N.W., Welson JH. (1985). cis – Dichlorobis (methyldiphenylphosphine) palladium (II). *Asta Grustallogr.*, 1985, V.41C, p.1748-1750. *Acta crystallogr.* V.41C. P. 1748.
5. Jicha D C., Busch D.H. (1962). Complexes derived from strongly field ligands. XIV. Heterometallic trinuclear complexes of b - mercaptoethylamine. *Inorg. Chem.* V. 1. No. 4. P. 872.
6. Schlapfer C.W., Nakamoto K. (1972). Far – Infrared spectra of - mercaptoalkylamine complexes nickel (II) and palladium (II). *Inorg. Chem. Acta.* V. 6. No. 1.P. 17
7. Atanova N.V., Dobrynina N.A., Kir'yanova YU.A., Nikolaeva L.S., Sultanova V.S. Kompleksoobrazovanie Ln^{3+} с D – penicillaminom. *Zh. neorgan. himii*, 1996, Т.41, №2, S.245-249.
8. Efimenko I.A., Gasanov H.I., Ivanova N.A., Lokmin B.V., Zaharov A.A., Kuz'mina L.G. (2000). Vzaimodejstvie soedinenij palladiya s ditiodietilaminom (cistaminom). *Koord. himiya*, Т.26, №2, S.117-124.
9. Efimenko I.A., Gasanov H.I., Gorbunova E.YU., Kurbakova A.P., Mihajlov YU.N. Novye geksayadernyj kompleks Pd (II) s b – merkaptotetilaminom neklasterного tipa $[\text{Pd}_6(\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{S})_8\text{Cl}_4]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=5,10$) // Dokl. RAN. 1992. Т. 326. №4. S. 654.
10. Sintez kompleksnyh soedinenij metallov platinovoj gruppy. (1964). Pod red. I.I. Chernyaeva. M.: Nauka, S.340.
11. Minehetti G., Cinellu MA., Chelucci G., Gladioli S. HJ. (1986). Metallorganische reaktionen konjugierter aromethine synthese und struktur vom monoazadienkomplexendes. Nickels. *J. Organomet. Chem.*, V.308, №1, p.105-118.
12. Vedavathi B.M., Vijayan K.H. (1979). Current Science. The crystal and molecular structure of the radioprotectant cystamine dihydrochloride. *Current Science.* V.48, №23, p.1028-1030.
13. Qasanov X.I, Fatullayeva S.S., Tagiyev D.B., Mirzai J.I. (1998). Issledovanie vzaimodeystviy v biyadernix kompleksnix palladiya (II) s produktom rashepleniya ditiodietilamina-merkaminom. *Azerbayjanskiy Ximicheskiy Jurnal*, №3, S.38-42.
14. Fenn R.H., Segrott G.R. (1972,). Crystal Structure of Di-m - pentafluorobenzenethiolato – trans – bis [(pentafluorobenzenethiolato) (triphenylphosphine) palladium (II)]: A second Crystal Form. *Dalton Trans.*, №3, P.330-334.
15. Fenn R.H., Segrott G.R. (1970). Grystal Structure of Di-m - pentafluorobenzenethiolatobis (pentafluorobenzenethiolato)-bis (triphenylphosphine) dipalladium (II) . $[\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})\text{-(SC}_6\text{F}_5)_2]_2$. *J. Chem. Soc., A* №19, P.3197-3202.
16. Kunchur N.R. (1968). The Grystal Structure of Palladium – Propyl Mercaptide. *Asta Grustallogr.*, V.24 B, №12, P.1623-1633.
17. Moyano A., Rosol M., Moreno R., Cópez L., Maestro M.A. (2005). Oxazoline-Mediated Interannular Cyclopalladation of Ferrocene: Chiral Palladium (II) Catalysts for the Enantioselective Aza-Claisen Rearrangement. *Angew. Chem. Int. Ed.* V. 44.P.1865. .
18. Alcock N.W., Welson JH. (1985). cis – Dichlorobis (methyldiphenylphosphine) palladium (II). *Asta Grustallogr.*, 1985, V.41C, p.1748-1750. *Acta crystallogr.* V.41C. P. 1748.

19. Chadha R.K., Chehayber J.M., Drake J.E. Chadha R.K., Chehayber J.M., Drake J.E. (1986). Synthesis and Characterization of Pd (II) and Pt (II) Complexes of $\text{Me}_3\text{MCH}_2\text{SeR}$ ($\text{M}=\text{Si};\text{Ge}$; $\text{R}=\text{Me}$, Ph) and Crystal Structures of trans – $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SeMe})_2\text{PdCl}_2$ and trans – $(\text{Me}_3\text{GeCH}_2\text{SeMe})_2\text{PtCl}_2$. *Inorg. Chem.*, V.25, №5, P.611-615.
20. Yakimansliu A., Boyarskoya I., Boyarskiy V. (2013). Cis/trans equilibrium as the way to from Pd carbene catalyst from trans-isocyanide complex. *Journal of Coordination Chemistry*. V.66. P.3592–3601.
21. Гасанов Х.И., Мирзай Дж.И. (2000). Аминопроизводные комплексы палладия (II) с продуктом расщепления дитиодиэтиламина – меркаминном. *Азербайджанский химический журнал*, №1, С.56-59.
22. Luzyanin K.V., Guedes da Silva M.F.C., Kukushkin V.Y., Pombeiro A.J.L. (2009). First example of an imines addition to coordinated isonitrile. *Inorg.Chim. Acta*. V. 362. P. 833–838.
23. McGarrugle E.M., Gilheany D.G. (2005). Palladium and platinesse-sallen promoted epoxidation of alkenes. *Chem. Rev.* V. 105. P. 1563–1571.
24. Gordechov A.S. (2010). Infrared spectroscopy of biological liquids and clothes. *Modern technologies of medicine*, N 1. P. 84–98.
24. Кузьмина Л.Г., Стручков Ю.Т. (1983). Рентгеноструктурное исследование перхлората 2, 4, 6 – триметилпирилия и гексахлоридипалладата 2,6 – дитрит– бутилпирилия. *Коорд. химия*. Т.9. №5. С. 705.
26. Tenreiro S., Alberdi G., Martinez J. et al. (2003). New palladium (II) cyclometallated compounds derived from trans-cinnamylideneimines via C–H activation of an sp^2 -aliphatic carbon atom. *Inorg. Chim. Act*, V. 342. P. 145–150.
27. Christine E. Tinberg and Stephen J. Lippard. (2010). Oxidation reactions performed by soluble methane monooxygenase hydroxylase intermediates heperoxo and pressed by distinct mechanisms. *Biochemistry*. V. 49. P. 7902–7912.
28. Deng S., Li X., Hui Fu. (2011). Two pyrazine derivatives as inhibitors of the cold rolled steel corrosion in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*. V.53. P.822–828.
29. Garg R., Fahmi N., Singh R.V. (2008). Synthetic, spectral, and antimicrobial aspects of biologically relevant coordination compounds of dioxomolybdenum(VI) and oxovanadium(V). *Russian Journal of Coordination Chemistry*, V.34. Issue 3. P. 198-203.
30. Almeida M.V., Chaves S.D., Fontes S.P.A. (2006). Synthesis and Characterization of Platinum(II) Complexes from Trifluoromethyl Phenylenediamine, Picoline and N-Benzyl Ethylenediamine Derivatives. *J.Bra. Chem.Soc*. V. 17. P. 1266–1273.
31. Zakharova I.A. (1989). Some aspects of biocoordination chemistry of palladium and platinum compounds. *Rev. Roum. Chim.*, V.34(7). P.615–1630.
19. Chadha R.K., Chehayber J.M., Drake J.E. Chadha R.K., Chehayber J.M., Drake J.E. (1986). Synthesis and Characterization of Pd (II) and Pt (II) Complexes of $\text{Me}_3\text{MCH}_2\text{SeR}$ ($\text{M}=\text{Si};\text{Ge}$; $\text{R}=\text{Me}$, Ph) and Crystal Structures of trans – $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SeMe})_2\text{PdCl}_2$ and trans – $(\text{Me}_3\text{GeCH}_2\text{SeMe})_2\text{PtCl}_2$. *Inorg. Chem.*, V.25, №5, P.611-615.
20. Yakimansliu A., Boyarskoya I., Boyarskiy V. (2013). Cis/trans equilibrium as the way to from Pd carbene catalyst from trans-isocyanide complex. *Journal of Coordination Chemistry*. V.66. P.3592–3601.
21. Qasanov X.I, Mirzai J.I. (2000). Aminoproizvodniye kompleksi kompleksnix palladiya (II) s produktom rashepleniya ditiodietilamina-merkaminom. *Azerbayjanskiy Ximicheskiy Jurnal*, №1, S.56-59.
22. Luzyanin K.V., Guedes da Silva M.F.C., Kukushkin V.Y., Pombeiro A.J.L. (2009). First example of an imines addition to coordinated isonitrile. *Inorg.Chim. Acta*. V. 362. P. 833–838.
23. McGarrugle E.M., Gilheany D.G. (2005). Palladium and platinesse-sallen promoted epoxidation of alkenes. *Chem. Rev.* V. 105. P. 1563–1571.
24. Gordechov A.S. (2010). Infrared spectroscopy of biological liquids and clothes. *Modern technologies of medicine*, N 1. P. 84–98.
24. Kuzmina L.Q., Struchkov Yu.T. (1983). Rentgenostrukturniye issledovaniye perxlorata 2, 4, 6– trimetilpiriliya I qeksaxlordipalladata 2,6 – ditrit– butilpiriliya. *Koord. ximiya*. T. 9. № 5. S. 705.
26. Tenreiro S., Alberdi G., Martinez J. et al. (2003). New palladium (II) cyclometallated compounds derived from trans-cinnamylideneimines via C–H activation of an sp^2 -aliphatic carbon atom. *Inorg. Chim. Act*, V. 342. P. 145–150.
27. Christine E. Tinberg and Stephen J. Lippard. (2010). Oxidation reactions performed by soluble methane monooxygenase hydroxylase intermediates heperoxo and pressed by distinct mechanisms. *Biochemistry*. V. 49. P. 7902–7912.
28. Deng S., Li X., Hui Fu. (2011). Two pyrazine derivatives as inhibitors of the cold rolled steel corrosion in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*. V.53. P.822–828.
29. Garg R., Fahmi N., Singh R.V. (2008). Synthetic, spectral, and antimicrobial aspects of biologically relevant coordination compounds of dioxomolybdenum(VI) and oxovanadium(V). *Russian Journal of Coordination Chemistry*, V.34. Issue 3. P. 198-203.
30. Almeida M.V., Chaves S.D., Fontes S.P.A. (2006). Synthesis and Characterization of Platinum(II) Complexes from Trifluoromethyl Phenylenediamine, Picoline and N-Benzyl Ethylenediamine Derivatives. *J.Bra. Chem.Soc*. V. 17. P. 1266–1273.
31. Zakharova I.A. (1989). Some aspects of biocoordination chemistry of palladium and platinum compounds. *Rev. Roum. Chim.*, V.34(7). P.615–1630.

Синтез и структура комплексов платины(II) с дитиодиэтиламином

Х.И.Гасанов¹, Ш.Г.Касумов²

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

²Азербайджанский медицинский университет, Баку, Азербайджан

Реферат

Изучено взаимодействие дитиодиэтиламина (цистамина) (L^1) с соединениями платины в неводных и водных средах. Показано, что в водных растворах происходит расщепление дисульфидной связи L^1 с последующей координацией платины образующегося β -меркаптоэтиламина (меркамина, LH). В зависимости от условий реакции образуются биядерные комплексы состава $[Pt_2(LH)_2Cl_4]$ с мостиковыми атомами хлора или серы либо $[Pt_2L_2Cl_2]$ с мостиковыми атомами хлора. Проведен рентгеноструктурный анализ комплекса $[Pt_2(LH)_2Cl_4]$ (I). Кристаллы I ромбические, при 20 °C $a=17.283(1)$, $b=9.987(1)$, $c=8.0187(9)$ Å; $R=0.030$. Молекула I представляет собой биядерный комплекс, в котором атомы платина объединены парой мостиковых тиолатных лигандов ($-SCH_2-CH_2-MH^+$). Металлоцикл Pt_2S_2 перегнут по линии сера-сера, так что двугранный угол между координационными плоскостями атомов платины равен 138°. Расстояние S-S, равное 2.909(1) Å, заметно короче удвоенного ван-дер-ваальсова радиуса атома серы (3.60 Å). Осуществление реакции в бензоле позволяет получить комплекс $(L^1H_2)[PtX_4]$ ($X=Cl, Br$) с сохранением связи сера-сера в лиганде. Строение комплексов подтверждено данными ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: платин; бидентатный лиганд; цистамин; дисульфидные связь; меркамин; биологическая активность.

Platinin(II) ditioldietilaminlə komplekslərinin sintezi və quruluşu

Х.İ.Һасанов¹, Ş.Һ.Қасимов²

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

²Azərbaycan Tibb Universiteti, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

Palladiumun heterot fəallığı arasında korrelyasiya olduğunu təsdiq edir. Platinin duzlarının ditioldietilaminlə (sistaminlə) (L^1) su və qeyri su mühitində qarşılıqlı təsiri öyrənilmişdir. Sulu məhlullarda liqandın disulfid rabitəsinin qırılması və əmələ gələn β -merkaptoэтилaminin(merkamin HL) platinlə koordinasiyası baş verir. Reaksiyanın getmə şəraitindən asılı olaraq xlor, kükürd körpülü $[Pt_2(LH)_2Cl_4]$ tərkibli və ya yalnız xlor körpülü $[Pt_2L_2Cl_2]$ tərkibli komplekslər əmələ gəlir. Kompleksin $[Pt_2(LH)_2Cl_4]$ quruluşu rentgen quruluş analizi üsulu ilə öyrənilmişdir. Kricallar rombik quruluşa malik olub 200 C-də $a=17.283(1)$, $b=9.987(1)$, $c=8.0187(9)$ Å; $R=0.030$ parametrləri ilə xarakterizə olunur. Kompleks iki nüvəli olub bir cüt tiolat liqandı ($-SCH_2-CH_2-MH^+$) ilə əhatə olunmuşdur. Pt_2S_2 metalltsikli kükürd-kükürd xətti boyunca əyilir və platin atomlarının koordinasiya müstəviləri arasında ikiqat bucaq 138° dərəcə təşkil edir. S-S məsafəsi 2.909(1) Å olub kükürd atomunun (3.60 Å) ikiqat van-der-vaals radiusundan hiss olunacaq dərəcədə qısadır. Reaksiyanın benzolda aparılması liqandda kükürd-kükürd rabitəsinə saxlayaraq $(L^1H_2)[PtX_4]$ ($X=Cl, Br$) kompleksini əldə etməyə imkan verir. Komplekslərin strukturu İQ spektroskopiya məlumatları ilə təsdiq edilmişdir.

Açar sözlər: platin; bidentat liqand; sistamin; disulfid rabitəsi; merkamin; bioloji fəallıq.

Caspian Corrosion Control

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

KINETICS OF THE REACTION OF OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF METHYLCYCLOHEXANOL TO METHYLCYCLOHEXANONE OVER MODIFIED CLINOPTILOLITE

A.M.Aliyev¹, M.G.Aliyeva¹, G.A.Ali-zade¹, Z.A.Shabanova^{*2}

¹*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry after M.Nagiev of ANAS, Baku, Azerbaijan;*

²*«OilGasScientificResearchProject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan;*

Abstract

The catalytic activity of modified natural clinoptilolite zeolite has been studied in the oxidative dehydrogenation of methylcyclohexanol to methylcyclohexanone. On the basis of experimental studies it was found that natural clinoptilolite modified with Cu²⁺ and Pd²⁺ cations exhibit high activity and selectivity in the reaction under consideration. Clinoptilolite containing 0.15 wt.% Pd²⁺ and 0.5 wt.% Cu²⁺ is the most active for the studied reaction. It was studied the kinetic regularities of the reaction over the selected catalyst. Based on literature material and own experimental data was suggested the stage scheme of the mechanism of the reaction and developed theoretically based kinetic model of the process.

Keywords:

Methylcyclohexanol;
Methylcyclohexanone;
Oxidation;
Zeolite;
Mechanism;
Kinetic model.

Methylcyclohexanone is widely used as a solvent for cellulose nitrates and acetates, fats, waxes, natural resins, polyvinyl chloride, etc. Also, methylcyclohexanone is the main raw material in the asymmetric synthesis of optically active substances, plasticizers and enanthic acid.

For the first time, the production of methylcyclohexanone was realized by alkylation of cyclohexanone [1]. The resulting dimethyl derivatives reduce the efficiency of the process. Methylcyclohexanone is obtained by oxidation of available 2-methylcyclohexanol, which is obtained by hydrogenation of o-cresol. The process is carried out in the liquid phase at relatively high pressures in the presence of homogeneous catalysts - soluble cobalt salts, and air oxygen is used as an oxidizing agent [2]. The main disadvantage of liquid-phase processes is the difficulty of separating the catalyst from the liquid catalyzate, therefore, on an industrial scale, gas-phase processes are mainly used for the oxidative dehydrogenation of methylcyclohexanol to methylcyclohexanone using metals such as nickel, cobalt, iron, copper, zinc, chromium, ruthenium, rhodium as a catalyst. The process of oxidative dehydrogenation on these catalysts proceeds in the temperature range of 220-550 °C [3]. The most

effective of the proposed catalysts is activated carbon containing 1.0 wt.% Pt or 2.0 wt.% Pd [4]. The process proceeds at a temperature of 200-230 °C with the participation of hydrogen. In this case, the conversion of methylcyclohexanol is 55.0%. The participation of hydrogen reduces the efficiency of the process.

In the present work, the results of studying the reaction of oxidative dehydrogenation of 4-methylcyclohexanol to 4-methylcyclohexanone on a highly efficient metal zeolite catalyst, natural clinoptilolite, containing 0.5 wt.% Cu²⁺ and 0.15 wt.% Pd²⁺, are presented.

Experimental part

The natural clinoptilolite with a silicate module, $\lambda=8.68$ of the Azerbaijan deposit, has been used. The catalysts were synthesized by ion exchange in aqueous solutions of CuCl₂ and [Pd(NH₃)₄]Cl₂ followed by drying (80-120 °C, 5 h) and calcination in an air stream at a temperature of 300 °C, space velocity 2400 h⁻¹ for 30 min.

Studies of the catalytic activity of synthesized catalysts were performed in a flow reactor, the U-shape. The catalyst loading was 2 ml graining 0.4-0.63 mm. The reactor was placed in an electric furnace, the temperature of which was measured with a thermocouple and recorded with a microelectronic thermostat «MICROMAX». Feed raw material is carried out automatically. The evaporation of raw materials took place in temperature-controlled

E-mail: zumrudshabanova82@gmail.com
<http://dx.doi.org/10.54787/CCC.LLC.20220400023>

Table 1

The results of experiments to determine the active composition of the cata-lytic system, clinoptilolite - Pd²⁺ - Cu²⁺

№	Content of catalyst, weight %		T, °C	Space velocity, h ⁻¹	Molar ratio $n_{alcohol}^0 : n_{air}$	Conversion of methylcyclohexanol, %	Yield of methylcyclohexanone, %
	Cu ²⁺	Pd ²⁺					
1	0.5	-	210	1590	0.36:2.64	62.0	62.0
2	0.5	0.1	210	1590	0.36:2.64	97.0	97.0
3	0.5	0.15	210	1590	0.36:2.64	100	100
4	0.5	0.15	200	1590	0.36:2.64	98.0	98.0
5	0.5	0.15	180	1590	0.36:2.64	93.0	93.0
6	0.5	0.15	190	1590	0.36:2.64	95.0	95.0
7	0.5	0.15	210	3000	0.36:5.18	96.0	96.0
8	0.5	0.15	230	3000	0.36:5.18	98.0	98.0
9	0.5	0.15	200	2000	0.36:3.88	97.0	97.0
10	0.5	0.15	210	2000	0.36:3.88	98.0	98.0
11	0.5	0.15	210	3500	0.36:5.21	97.0	97.0
12	0.5	0.15	220	3500	0.36:5.21	98.2	98.2
13	0.5	0.15	210	1000	0.36:2.45	100	100
14	0.5	0.15	230	3500	0.36:5.21	97.5	97.5
15	0.5	0.15	210	1500	0.36:2.56	98.2	98.2

cabinet. Temperature stability is maintained in an incubator with a contact thermometer. The temperature in the middle of the catalyst bed was measured and recorded by a thermocouple potentiometer. The reaction products together with unreacted raw materials received in a cooled receiver. The separation of the reaction products were carried out in columns packed Paropak - T, in a linear programmed rise of temperature up 50 to 200 °C. Analysis of the reaction products is also carried out on the apparatus GC Agilent 7890 with Agilent 5975 MS detector using a column packed with HP-5-MS (length 30 m).

Results and discussion

In order to determine the active composition of the catalytic system and the range of variation of technological parameters, a series of experiments was carried out. The results of this study are presented in table. 1. As can be seen from the results, clinoptilolite containing 0.15 wt.% Pd²⁺ and 0.5 wt.% Cu²⁺ is the most active composition in all studied technological regimes. The reaction proceeds with a selectivity of 100%.

The reaction kinetics was studied in the temperature range 180÷230 °C, space velocities 1500-3000 h⁻¹ and partial pressures of reagents =0.05-0.25 atm, under conditions that ensure the reaction proceeds in the kinetic region over the CuPd-clinoptilolite, containing 0.15 wt.% Pd²⁺ and 0.5 wt.% Cu²⁺. The results of kinetic experiments are shown in table 2.

Influence of temperature and space velocity on the reaction rate was studied under optimal $P_{alcohol}$ and P_{O_2} . From table 2, it follows that with

Table 2

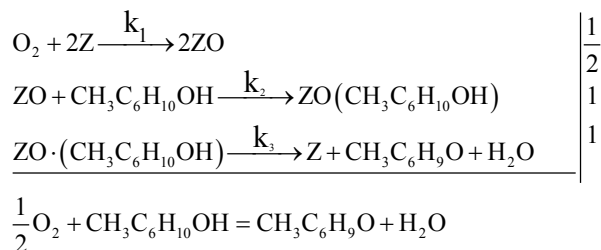
The results of studying the kinetics of the reaction of oxidative dehydrogenation of methyl-cyclohexanol on a catalyst, clinoptilolite (0.5% Cu²⁺, 0.15% Pd²⁺)

№	V, h ⁻¹	T, °C	P _{CH₃} , atm	P _{O₂} , atm	Yield, %
1	1000	180	0.06	0.17	89.1
2	1500	180	0.09	0.17	89.9
3	2000	180	0.12	0.17	91.1
4	2500	180	0.15	0.17	92.3
5	3000	180	0.20	0.17	95.1
6	3500	180	0.25	0.17	91.2
7	1000	200	0.12	0.06	93.1
8	1500	200	0.12	0.12	94.7
9	2000	200	0.12	0.16	95.6
10	2500	200	0.12	0.20	96.1
11	3000	200	0.12	0.25	90.6
12	3500	200	0.06	0.12	91.5
13	1000	210	0.09	0.12	93.5
14	1500	210	0.15	0.12	91.7
15	2000	210	0.20	0.12	91.5
16	2500	210	0.25	0.12	94.1
17	3000	210	0.18	0.06	93.8
18	3500	210	0.18	0.12	94.1
19	1000	230	0.18	0.18	96.8
20	1500	230	0.18	0.20	98.5
21	2000	230	0.18	0.25	99.7
22	2500	230	0.18	0.30	100
23	3000	230	0.18	0.35	100
24	3000	260	0.18	0.35	95.6
24	3500	230	0.18	0.12	95.4

increasing temperature from 180 to 230 °C the yield of methylcyclohexanone increases and reaches a maximum (100%) and and further

raising the temperature to 260 °C reduces yield 95.6%). Conversion of alcohol in the whole studied temperature range is continuously growing.

Based on the analysis of literary materials it has been suggested the probable stage mechanism for the formation of methylcyclohexanone. A simplified diagram of the staging mechanism is as follows:



Assuming simplicity of these stages, we find the following expressions for the rates of stages:

$$r_1 = k_1 \cdot P_1 \cdot \theta_1^2, \quad r_2 = k_2 \cdot P_2 \cdot \theta_2, \quad r_3 = k_3 \cdot \theta_3 \quad (1)$$

In steady-state conditions:

$$r_1 = r_2 = r_3 \quad (2)$$

Based on these equations and the constancy of the total number of surface areas of formations, the reaction rate of the formation of 4-methylcyclohexanone can be represented as a function of the concentration of reagents:

$$\begin{aligned} \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 &= 1 \\ k_1 \cdot P_1 \cdot \theta_1^2 &= k_2 \cdot P_2 \cdot \theta_2, \quad \theta_2 = \frac{k_1 \cdot P_1}{k_2 P_2} \cdot \theta_1^2 \\ k_1 \cdot P_1 \cdot \theta_1^2 &= k_3 \cdot \theta_3, \quad \theta_3 = \frac{k_1 \cdot P_1}{k_3} \cdot \theta_1^2 \end{aligned} \quad (3)$$

Substituting the expressions θ_1 and θ_3 into equation (3), we obtain:

$$\begin{aligned} \left(\frac{k_1 \cdot P_1}{k_2 P_2} + \frac{k_1 \cdot P_1}{k_3} \right) \theta_1^2 + \theta_1 &= 0 \\ \theta_1 &= \frac{-1 + \sqrt{1 + 4 \left(\frac{k_1 \cdot P_1}{k_2 P_2} + \frac{k_1 \cdot P_1}{k_3} \right)}}{2 \left(\frac{k_1 \cdot P_1}{k_2 P_2} + \frac{k_1 \cdot P_1}{k_3} \right)} \end{aligned} \quad (4)$$

Taking into account the expression θ_1 , we obtain the following equation for the rate of formation of 4-methylcyclohexanone:

$$r_{MC} = r_3 = k_3 \frac{k_1 P_1}{k_3} \theta_1^2 = k_1 P_1 = \left[\frac{-1 + \sqrt{1 + 4 \left(\frac{k_1 P_1}{k_2 P_2} + \frac{k_1 P_1}{k_3} \right)}}{2 \left(\frac{k_1 P_1}{k_2 P_2} + \frac{k_1 P_1}{k_3} \right)} \right]^2 \quad (5)$$

The reaction proceeds selectively on the studied catalyst, without the formation of by-products, the stoichiometric equation of the gross mechanism of formation of 4-methylcyclohexanone can be represented as follows:



Using the stoichiometric equation, the yield of the target product (A) and the initial molar amounts of the reagents, the current molar amounts of the ingredients can be determined by the following expressions:

$$\begin{cases} n_1 = n_1^0 - n_1^0 \cdot \frac{A}{100}; \\ n_2 = n_1^0 \frac{A}{100}; \\ n_3 = n_3^0 - \frac{1}{2} n_1^0 \cdot \frac{A}{100}; \\ n_3^0 = n_{\text{O}_2}^0 + 0.21 \cdot \frac{V_{\text{air}}}{23.1}; \\ n_4 = n_2; \\ n_{\text{N}_2} = 0.79 \cdot \frac{V_{\text{air}}}{23.1} \end{cases} \quad (7)$$

where A - is the yield of methylcyclohexanone;

n_1, n_2, n_3, n_4 и n_{N_2} are the current molar amounts of methylcyclohexanol, methylcyclohexanone, oxygen, water, and nitrogen;

P_1, P_2, P_3, P_4 и P_{N_2} are the partial pressures of the substances;

V_{air} - volumetric air consumption.

The partial pressures of the components are determined as follows:

$$P_i = \frac{n_i}{\sum n_i} P \quad (8)$$

where P is the total pressure equal to 1 atm.

Equations (5) and (7) constitute the kinetic model of this process. The indicated kinetic model of the reaction was subjected to statistical analysis based on the kinetic data given in table 2 [5].

The numerical values of the constants of the kinetic model are presented in table. 3. For these numerical values of the kinetic parameters, the relative error of the experimental and calculated data does not exceed 3%.

Numerical values of the constants of the kinetic model				Table 3
$Ln k_i^0$		$E_i, kkal/mole$		
$Ln k_1^0$	10.5	E_1	7.2	
$Ln k_2^0$	1.2	E_2	3.6	
$Ln k_3^0$	65.6	E_3	6.8	

References

1. Fizer L., Fizer M. Organic chemistry. Advanced course. (1966). M.: Chemistry, T.1, P.682.

2. Chaudhari S.M., Waghulde A.S., Samuel V., Bari M.L and Chumbhale V.R. (2013). Characterization of ZnO and Modified ZnO Catalysts for Anaerobic Oxidation of Cyclohexanol. *Research Journal of Chemical Sciences*. Vol. 3 (7), P. 38-44.

3. Mextiyev S. Dj., Aliyev A.F., Samedov Z.Dj. (1958). Oxidation of methylcyclohexane with atmospheric oxygen in the liquid phase. *Izv. AN Azerb. SSR. Seriya Fiz-tex. i xim nauk*. № 6. P. 137-146. (In Russ.).

4. Av. sv. USSR 539866, 1977.

5. Shakhtakhtinsky T.N., Bakhmanov M.F., Kelbaliev G.I. (1985). Methods for optimiz-ing the processes of chemical technology with computer programs. *Baku: ELM, Publ.* P.260. (In Russ.).

**Кинетика реакции окислительного дегидрирования
метилциклогексанола в метилциклогексаноне
на модифицированном клиноптилолите**

А.М.Алиев¹, М.Г.Алиева¹, Г.А. Али-заде¹, З.А.Шабанова²

¹Институт катализа и неорганической химии
им.М.Ф.Нагиева НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан;
²НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан

Реферат

Исследована каталитическая активность модифицированного природного клиноптилолита цеолита в реакции окислительного дегидрирования метилциклогексанола в метилциклогексаноне. На основе экспериментальных исследований установлено, что природный клиноптилолит, содержащий 0.15 мас.% Pd²⁺ и 0.5 мас.% Cu²⁺, наиболее активен в исследуемой реакции. Изучены кинетические закономерности реакции на выбранном катализаторе. На основании литературных материалов и собственных экспериментальных данных предложена стадийная схема механизма реакции и разработана теоретически обоснованная кинетическая модель процесса.

Ключевые слова: метилциклогексанол; метилциклогексанон; окисление; цеолит; механизм; кинетическая модель.

**Metilsikloheksanolun metilsikloheksanona
oksidləşdirici dehidrogenləşməsi
reaksiyasının kinetikası**

A.M.Əliyev¹, M.Q.Əliyeva¹, G.A.Əli-zadə¹, Z.A.Şabanova²

¹Azərbaycan MEA M.F.Nağıyev adına Kataliz və
Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu, Bakı, Azərbaycan
²«Neftqazəlmətdəqiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

Metilsikloheksanolun metilsikloheksanona oksidləşdirici dehidrogenləşdirilməsi reaksiyasında modifikasiya olunmuş təbii klinptilolit seolitın katalitik aktivliyi tədqiq edilmişdir. Eksperimental tədqiqatlar əsasında müəyyən edilmişdir ki, 0.15 kütlə % Pd²⁺ və 0.5 kütlə % Cu²⁺ olan klinoptilolit seoliti tədqiq olunan reaksiyada yüksək aktivlik göstərir. Seçilmiş katalizator üzərində reaksiyanın kinetik qanunauyğunluqları tədqiq edilmişdir. Ədəbiyyat materialı və təcrübi nəticələr əsasında reaksiya mexanizminin mərhələ sxemi təklif edilmiş və prosesin nəzəri cəhətdən əsaslandırılmış kinetik modeli hazırlanmışdır.

Açar sözlər: metilsikloheksanol; metilsikloheksanon; oksidləşmə; seolit; mexanizm; kinetik model.

Caspian Corrosion Control

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

ANALYSIS OF POLYMER DESTRUCTION PROCESSES

Kh.Sh.Hajiahmedzadeh*, E.T.Bagirova, I.V.Ahmadova

*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after
M.Nagiyev National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan*

Abstract

Destruction reactions are one of the most important reactions for high molecular weight compounds. They are also used to study the structure of high-molecular compounds, as well as to obtain low-molecular compounds from natural polymers (for example, glucose from cellulose and starch). During the destruction reactions, a decrease in the molecular weight is observed due to the breakdown (breaking) of the molecular chain without changing the chemical composition of the polymer. In this case, the functional groups located at the end of the macromolecule are not taken into account.

Keywords:

Lewis acid;
Polyolefin;
Cation;
Destruction;
Free radical;
Alkyl- radical;
Carbocation.

Introduction

Sometimes destructive reactions are used to facilitate the processing of a polymer or its use for practical purposes. For example, solutions of products obtained in the production of varnishes based on cellulose esters have a very high viscosity, so it is important to pre-destroy the original pulp. By partially destroying natural rubber, the rubber can be made easier to obtain. In addition, it is possible to obtain a new polymer due to the free macroradicals obtained during the destruction processes. In addition to all this, the destruction of polymers is considered as an unpleasant intermediate reaction that occurs during their chemical transformation, processing and operation. As a result of studying the mechanism of destructive reactions and their conformity to the basic laws, it is possible to regulate (increase or decrease) them in accordance with any process. Destruction of polymers reactions can occur under the influence of chemical agents (water, acid, alcohol, oxygen, etc.) or certain physical factors (heat, light, ionizing radiation, mechanical energy, etc.) [3,6].

The experimental part

Chemical destruction is even more characteristic for heterozygous polymers. Thus, in this case, the destruction occurs by breaking the carbon-heteroatomic bond in the chain, and the initial monomer is obtained as the final product of the reaction. C-C bonds in carbon-chain polymers are more resistant to chemical agents than in

heterocyclic polymers. They can be chemically destroyed only under harsh conditions or in the presence of side groups (losses) in the polymer chain that can weaken the strength of C-C bonds. The process of destruction of the polymer as a result of mechanical action and its mechanism have been widely studied in recent years. The results show that the destruction processes that occur under the influence of different types of energy are very close in their mechanisms.

Many types of physical destruction, such as mechanical and high-energy particles, are widely used in engineering. Just as a reaction in a polymerization process is characterized by a degree of polymerization, so a reaction in a destruction process is characterized by a degree of destruction:

$$R = a/n$$

Where: R - the degree of destruction;

a - the number of broken valence bonds in the main chain;

n - is the total number of valence bonds.

As it was mentioned earlier, chemical destruction involves the destruction of various agents: water, oxygen, acids, amines, alcohols, and so on. may occur under the influence of [1,2].

One of the most common types of chemical destruction is oxidative destruction by oxygen and ozone. Oxidation destruction is activated by heat, light rays and mechanical energy, and the types of thermal, photo and mechanical oxidation of destruction are known, respectively. As a result of these destructive reactions, the composition and structure of the polymer change, ie it «ages». Aging of a polymer means a change in its physicochemical, physical and

*E-mail: heyat_mm@mail.ru

<http://dx.doi.org/10.54787/CCC LLC 20220400024>

mechanical properties during operation. The fastest oxidative destruction of polymers occurs by the chain mechanism (with free radicals), as in low-molecular hydrocarbons. The oxidation process of polymers without double bonds in the chains is weak, and the formation of peroxide groups is not always observed in them. This process consists of three stages (formation of the active center, lengthening and breaking of the chain). It is known that oxidation begins with the formation of peroxides. The active centers are obtained by the decomposition of peroxides.

Depending on the structure of the polymers, different products can be obtained at the end of the reaction as a result of changes in the rate of oxidation destruction. For example, unsaturated high- molecular hydrocarbons are more oxidized by oxygen than saturated hydrocarbons. This difference in the rate of oxidation reactions is due to the fact that unsaturated compounds form peroxide compounds quite easily. For this reason, the rate of formation of active centers is high [3,4,8].

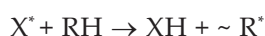
The reason for the intensive development in the field of polymer destruction is explained by the fact that research on destruction leads to the longevity of polymer construction and the creation of a scientific basis for their stabilization.

Destruction as a method is invaluable in the field of recycling of polymers, use of waste and giving them new properties. At present, destruction is widely used in the field of modification of polymers, which leads to the expansion of the synthetic potential of polymers.

There are many methods of destruction, and the following can be noted:

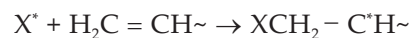
1. Destruction of polymers with the help of radical initiators is more widespread. In many cases, synthetic polymers cause molecular cleavage during operation. This is a free-radical chain mechanism. The source of radical centers are the polymers themselves. Thus, they create destruction by breaking the C - H and C - C bonds. The discovery of the nature of these transformations is due to the study of the mechanism of disintegration, its kinetics is associated with structural changes and plays an important role in determining their longevity.

Alkyl radicals formed in the process of destruction are involved in the free radical transformation of polymers, which ultimately determines not only their molecular weight but also their structure. It should be noted that the radical chain destruction of polyolefins saturated with alkyl radicals or the removal of hydrogen from the polymer:



or initiates its bonding to the final double bond

of the polymer.



Here: X^* alkyl is a radical;

$\sim$ RH is a polymer.

Kinetic studies of the alkyl radical hexyl reaction show that the activity energy (for the first reaction) is 50 kC/mol (temperature 363-383 K).

2. Thermal destruction occurs most often as a result of thermal and thermo oxidative decomposition during the operation of polymers.

It has been found that the rate of destruction and activity energy of polyolefins depends on the structure and molecular weight of the polymer.

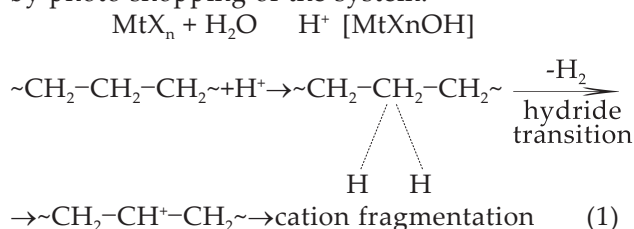
The rate of destruction of a branched polymer is higher than that of a linear polymer, but the activity energy of the destruction of a branched polymer is lower than that of a line. The dependence on the molecular mass is as follows: as the molecular mass of a linear polymer increases, the activity energy of its destruction also increases, but the rate of destruction decreases [8,11].

The mechanism of radiation decomposition of polymers consists of the stages of absorption of radiant energy, transfer of excitation energy to areas where chemical bonds are more likely to break, and the formation of free valence as a result of breaking chemical bonds. The formed free radicals can reunite to restore the bond or stabilize and complete the cleavage process.

One of the interesting aspects of the destruction process is full understanding the «chemistry» of catalytic destruction.

The reaction of catalytic destruction of polyolefins by Lewis acids can be considered as a cationic process. This is similar to the reactions of organic compounds with Lewis acids. According to accepted assumptions, the catalytic destruction of polyolefins is carried out by the following two mechanisms.

However, it should be noted that as the order of destruction of carboxylic polymers decreases, for example, during the complex MX_n reaction or the inclusion of radical acceptors in the reaction mixture (J₂, methylstyrene), the destruction of polymers is determined by a radical mechanism. The fact that the destruction has been carried out by a radical mechanism can also be confirmed by the fact that the order of destruction is increased by photo shopping of the system.



$\sim\text{CH}=\text{CH}_2+\text{H}^+\rightarrow\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3$ cation fragmentation (2)

Based on these indicators, the existence of an alternative mechanism of catalytic destruction of polyolefins under the influence of Lewis acids (radical-chain mechanism) is confirmed. [10].

The results: Thus, it can be concluded that the continuation of research on the mechanism of catalytic destruction can reveal the existence of new alternative routes for the detection of fragmentation of macromolecules [9].

The solution of theoretical problems of catalytic destruction under the influence of Lewis acids can lead to the creation of a scientific basis for the processes of processing and modification of polymers.

From the analysis of the literature it can be concluded that the reactions of catalytic destruction of polymers under the influence of Lewis acids are less studied than the destruction of free radicals. Given the high catalytic activity of Lewis acids and their occurrence in various reactions (eg, isomerization, cracking, destruction, alkylation, complex formation, polymerization, etc.), it is important to study their interaction with different polymers in nature. .

The formation of active centers has been also confirmed by the EPR method, and free macroradicals has been detected and their density has been determined.

References

1. Tadler Z., Gogos K. (1984). Teoreticheskie osnovy pererabotki polimerov. M.: R himiya. S.627.
2. Halafov F.R., Novruzova F.A., Ismailov E.G., Krencel' B.A. (1990). Kataliticheskaya destrukciya poliolefinov pod dejstviem katalizatorov Fridelya - Kraftsa v rastvore. 1. Nekotorye novye osobennosti kataliticheskoy destrukcii poliizobutilena. *Acta Polimerica*. S. 226 – 229
3. Shilov A..E., Shul'nin G.B. (1987). Aktivaciya i kataliticheskie reakcii alkanov v rastvorah kompleksov metallov. *Uspekhi himii*. 56. № 5. S.754.
4. Emmanuel' N.M., Knorre D.G. (1984). Kurs himicheskoy kinetiki. M: "Vyssh. shk". S.463.
5. Himicheskije dobavki k polimeram. Spravochnik .2 – e izd. M.: Himiya. 1981. S.14.
6. Berlin A.A., Vol'fon S.A. i dr. (1978). Kinetika polimerizacionnyh processov. M.: Himiya. S.320.
7. Bilalov YA.M., Ibragimova S.M. i dr. (1998). Modificiruyushchie dobavki v nesovmestimyh polimernyh sistemah. *Kauchuk i rezina*. № 3. S. 9-13
8. Shahmalıyev A.M., Bilalov Y.M., Naibova T.M. (2007). Yuksəkmolekullu birleşməlerin kimyası və fizikası. B; ADNA. S.321.
9. Naibova T.M. (2014). Yuksekmolekullu birleşməlerin kimyevi texnologiyası, B; Çashıoglu S.366.
10. Hajiahmadzada X.Sh. (2017). Dissertasiya. "Poliizobutilenin katalitik destruksiyasi, modifikasiyasi proseslərinin tədqiqi, riyazi modelləşdirilməsi və parametrlərinin hesablanması" Bakı. S.23.

Анализ процессов разрушения полимеров

Х.Ш.Гаджихмедзаде, Э.Т.Багирова, И.В.Ахмедова
Институт катализа и неорганической химии
им.М.Ф.Нагиева НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

Реферат

Реакции деструкции являются одними из наиболее важных реакций для высокомолекулярных соединений. Их применяют для изучения строения высокомолекулярных соединений, а также для получения низкомолекулярных соединений из природных полимеров (например, глюкозы из целлюлозы и крахмала). В ходе реакций деструкции наблюдается уменьшение молекулярной массы за счет разрыва (разрыва) молекулярной цепи без изменения химического состава полимера. При этом не учитываются функциональные группы, расположенные на конце макромолекулы.

Ключевые слова: кислота Льюиса; полиолефин; катион; деструкция; свободный радикал; алкил-радикал; карбоксилирование.

Polimerlərin destruksiya proseslərinin analizi

X.Ş.Hacıəhmədzaadə, E.T.Bağırova, İ.V.Əhmədova
Azərbaycan MEA M.F.Nağıyev adına Kataliz və
Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

Destruksiya reaksiyaları yüksəkmolekullu birləşmələr üçün ən mühüm reaksiyalardan biri hesab olunur. Onlardan yüksəkmolekullu birləşmələrin quruluşunu öyrənmək həmçinin, təbii polimerdən aşağı molekullu birləşmələri almaq (məsələn, sellülozanın və nişastadan qlükoza- almaq) üçün istifadə olunur. Destruksiya reaksiyaları zamanı polimerin kimyəvi tərkibi dəyişmədən molekulyar zəncirin parçalanması (qırılması) hesabına molekul kütləsinin azalması müşahidə olunur. Bu zaman makromolekulun sonunda yerləşən funksional qruplar nəzərə alınmır.

Açar sözlər: Lyuis turşusu; poliolefin; kation; destruksiya; sərbəst radikal; alkil-radikal; karbokation.

Caspian Corrosion Control

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

H-MORDENİT SEOLİTİ ÜZƏRİNDƏ TOLUOLUN BENZOL VƏ KSILOLLARA DİSMUTASIYASI

V.Ş.Ağayev

AMEA-nın akad. M.F. Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutu, Bakı, Azərbaycan

The Dismutation of Toluene to Benzene and Xylenes Over H-Mordenite Zeolite

V.Sh.Aghayev

Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after

M.Nagiyev National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

Abstract

Synthetic and natural mordenite zeolites were decationized (DC) and dealuminized (DA) with different concentrations of HCl, and the catalyst samples were subjected to X-ray phase analysis. Over the samples of the catalyst was carried out the dismutation of toluene to benzene and xylene in the temperature range of 300-380 °C. It has been established that H-mordenite catalysts in the range $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 17-20$ are more active and selective in the reaction under study conditions. It has been shown that synthetic mordenite zeolite has a higher activity than natural mordenite zeolite.

Keywords:

Dismutation;
Xylenes;
Benzene;
Zeolite;
Mordenite;
Space velocity.

Benzol sintetik kauçukların, süni liflərin, yuyucu vasitələrin, etilbenzolun, malein anhidridinin və boyaların alınmasında və eləcə də sənayedə həlledici kimi istifadə olunur [1].

Ksilolların üç izomerlərindən ən əhəmiyyətli p-ksilol hesab olunur ki, o da dimetiltereftalat və tereftalat turşusunun alınmasında istifadə olunur. Onlar da öz növbəsində, poliefir liflərinin (lavsan) və plastik kütlələrin kütləvi istehsalında tətbiq olunur [1].

Sənayedə toluol, benzol və ksilollara nisbətən daha çox alındığından və toluolun istifadə sahəsi daha məhdud olduğundan onun dismutasiya metodu ilə benzol və ksilollara çevrilməsinin böyük əhəmiyyət kəsb edir [2].

Benzol və ksilolların əsas alınma mənbəyi benzin fraksiyasının katalitik riforminqi və neftin pirolizidir. Bu üsullarla benzol və ksilolların çıxımı metoddan aslı olaraq müxtəlif nisbətlərdə dəyişir və onlara olan tələbat ödənilir [3]. Odur ki, benzol və ksilollara olan tələbat ildən ilə artdığı üçün onun yeni metodla istehsalına diqqət artırılır.

Son illər toluolu dismutasiya reaksiyasında katalizator kimi müxtəlif tip seolitlərdən (X, Y, mordenit, ZSM) istifadə olunur. Tədqiq

olunmuş seolitlər içərisində mordenit digər seolitlərə nisbətən aktivlik və selektivlikləri ilə seçilir [4,5]. Digər tərəfdən toluolun dismutasiya reaksiyasında silikat modulun ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=\alpha$) mordenitin tərkibində dəyişməsinin onun katalitik aktivliyinin təsiri az öyrənilmişdir.

İşin əsas məqsədi toluolun dismutasiya reaksiyasında müxtəlif silikat modullu sintetik və təbii mordenit seolitlərinin müqayisəli katalitik aktivliklərinin öyrənilməsidir.

Təcrübi hissə

Müəyyən miqdarda qranullaşdırılmış dənəvərlərinin ölçüsü 3 mm (açıq çəhrayı) sintetik Na-Mordenit ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10$) seoliti narınlaşdırılaraq 180-200 °C temperaturda quruducu şkafda qurudulur sonra litrlik yumrudibli kolbaya yerləşdirərək onun üzərinə 0.1N HCl məhlulu əlavə edilir və bu qarışıq 90-95 °C temperaturda 2 saat müddətində qarışdırılır. Alınan çöküntü maye fazadan ayrılır və yenidən 0.1N HCl məhlulu ilə proses 2 dəfə təkrar olunur. Proses başa çatdıqdan sonra alınan çöküntünü yenidən 90-95 °C temperaturda 2 saat müddətində 1N NH_4NO_3 (yaxud NH_4Cl) məhlulu ilə qarışdırılır, çöküntü süzülür və distillə suyu ilə xlor ionlarından yuyulur, 80-120 °C temperaturda quruducu şkafda qurudulur, sonra 350 °C-də 3 saat,

E-mail: aqayevvusal1@gmail.com

<http://dx.doi.org/10.54787/CCC LLC 20220400025>

550-550 °C temperaturda isə 2 saat termiki emal olunur. Digər nümunələr 0.5, 1.0, 2.0 və 3.0N HCl məhlulu ilə işlədilərək hazırlanır. Eyni metodla Naxçıvan MR-nın Çananab yatağının təbii mordenit ($\alpha=9.6$) seolitini həm dekarbonlaşdırılmış (0.1N HCl məhlulu ilə) həm də, dealüminiumlaşdırılmış (2N HCl məhlulu ilə, $\alpha=19$) formaları sintez edilmişdir. İlk təbii mordenit seolitinin kristallik dərəcəsi 72-74% olduğu halda, dealüminiumlaşmış formasının kristallik dərəcəsi 62-63% olmuşdur.

Alınan katalizator nümunələri Rentgen difraktometr (Bruker-D2 Phaser, Germany) cihazı vasitəsilə rentgen faza analizi olunur. Katalizator nümunələrinin silikat modulları (α) və kristallik dərəcəsi Cədvəl 1-də göstərilmişdir.

Nümunələrin rentgen analizlərindən müəyyən olunmuşdur ki, H-Mordenit seolitinin silikat modulunun artması ilə kristallik dərəcəsinin azalması müşahidə olunur (cədvəl 1). Bu da HCl turşusunun iştirakı ilə seolit nümunəsinin dekarbonlaşdırılması və dealüminiumlaşdırılması zamanı kristal quruluşun müəyyən dərəcədə dağılmasına əsaslanır. Alınmış katalizator nümunələri preslənir, sonra dənəvərlərinin ölçüsü 0.25-0.60 mm olan fraksiyalara ayrılır.

ProsesU formalı axın tipli reaktorda, 300 - 380 °C temperatur intervalında, həcmi sürət 3 saat⁻¹, H₂ : CH(toluol) = 3:1 mol nisbəti şəraitində atmosfer təzyiqində aparılır. Reaktora doldurulmuş katalizator nümunəsinin həcmi 3 sm³, dənəciklərin ölçüsü isə 0.25-0.63 mm təşkil edir. Reaktor elektrik spirali vasitəsilə qızdırılan və ventilyatorla təchiz olunmuş termostata yerləşdirilir və katalizator arqon (yaxud azot) mühitində (axını sürəti 1.0 l/saat) 350 °C-də, 3 saat müddətində aktivləşdirildikdən sonra temperatur reaksiyanın aparılma temperaturuna qədər aşağı salınır və müəyyən həcmi sürətlə toluol verilir. Toluol NE-1600 mikrodozatoru vasitəsilə elektrik spiralları ilə qızdırılan termostatik şkafta yerləşdirilmiş temperaturu XMDT-6000 markalı termotənzimləyici ilə nizamlanan qarışdırıcıya verilir. Qarışdırıcıya hidrogen ayrıca xətt vasitəsilə daxil olur. Reaktorun yerləşdiyi termostatda stabil temperatur MICROMAX

markalı mikroelektrotermotənzimləyici vasitəsilə nizamlanır. Qarışdırıcıda toluol və hidrogen görüşdükdən sonra tamamilə buxar halına keçir və toluol-hidrogen qarışığı reaktorun giriş qolu vasitəsilə reaksiya zonasına daxil olur.

Reaksiya məhsulları və reaksiyaya daxil olmayan xammal hər 20 dəqiqədən bir reaksiya zonasından nümunəgötürücü ilgak yerləşən altıyollu kranlaaxın sürəti 1.0 ml/dəq qazdaşıyıcı (He) vasitəsilə birbaşa «DB-624» kolonkaları ilə təchiz edilmiş «Agilent 7820A» markalı qaz xromatoqrafına verilərək analiz olunur.

Nəticələrin müzakirəsi

İlkin olaraq dismutasiya reaksiyasında 300-380 °C temperatur intervalında, $v=3.0$ saat⁻¹ həcmi sürətdə, H₂:CH=3:1 şəraitində silikat modulun sintetik H-Mordenit seolit nümunəsinin katalitik aktivliyinə təsiri öyrənilmişdir (şəkil 1). Şəkil 1-dən görünür ki, tətbiq olunan temperaturda H-Mordenit seolitinin tərkibində silikat modulu (α) 10-dan 20-ə qədər artması benzol və ksilolların birgə çıxımının və reaksiyanın konversiyasının artmasına səbəb olur. Belə ki, $\alpha=10$ olan H-Mordenit seolitində 380 °C temperaturda, 3.0 saat⁻¹ həcmi sürətdə reaksiyanın konversiyası 32.0%, benzol və ksilolların birgə çıxımı 29.1% olduğu halda (prosesin selektivliyi 90.9%), $\alpha=18$ olan halda H-Mordenit nümunəsində həmin şəraitdə 32.4% konversiya ilə benzol və ksilolların birgə çıxımı 35.3% (prosesin selektivliyi 94.3%) təşkil edir.

Toluolun dismutasiyası reaksiyasında silikat modulun $\alpha=17-20$ intervalında olan H-Mordenit nümunələri digər H-Mordenit nümunələri ilə müqayisədə yüksək aktivliyə malikdir (şəkil 1)

Silikat moduldan aslı olaraq dealüminiumlaşmış mordenit seolitinin katalitik aktivliyinin fərqli olması mordenitin qəfəsindən alüminiumun kənarlaşdırılma dərəcəsindən aslı olması ilə əlaqədardır, bu da öz növbəsində seolit nümunələrinin turşu mərkəzlərinin sayının və gücünün azalmasına səbəb olur[7].

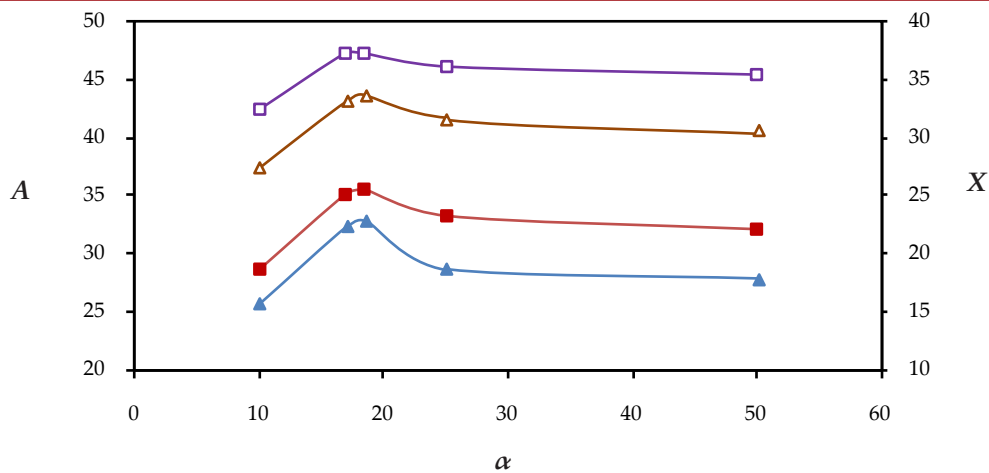
Sonrakı araşdırmalarda temperaturun və həcmi sürətin dekarbonlaşdırılmış (DK) və

Cədvəl 1

Müxtəlif qatılıqlı HCl məhlulu ilə modifikasiya olunmuş sintetik mordenit nümunələrinin silikat modulları və kristallik dərəcələri

Nümunə	1	2	3	4	5	6	7	8
HCL qatılığı N	-	0.1	0.5	1.0	2.0	3.0	*	*
Silikat modulu, α	10.0	10.2	10.9	14.1	17.0	17.8	25.0	50.0
Kristallik dərəcə	76.5	76.1	75.2	73.7	73.1	72.4	71.8	60.5

*7-8 nümunələri [6] işdə olan metodla hazırlanmışdır



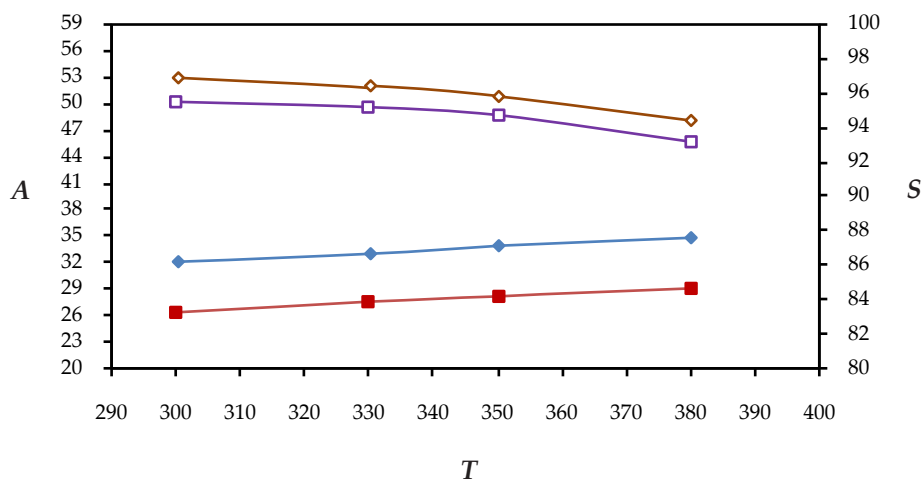
Şəkil 1. Silikat modulunun H-M sintetik seolitində 300 (▲, Δ) və 380 °C (■, □) temperaturda toluolun dismutasiyası reaksiyasında $\Sigma b+ks$ – ın çıxımına (A) (■, ▲) və konversiyasına (X) (□, Δ) təsiri. $V=3.0 \text{ saat}^{-1}$, $H_2:CH=3:1$

dealüminiumlaşmış (DA) sintetik və təbii mordenit seolit nümunələrinin katalitik aktivliklərinə və selektivliklərinə təsiri öyrənilmişdir. Alına nəticələr cədvəl və şəkil 2-də verilmişdir. Cədvəl 2 və şəkil 2-dən görünür ki, dekaionlaşdırılmış və dealüminiumlaşdırılmış nümunələrdə temperaturun 300 °C-dən 350 °C-ə yüksəlməsi benzol və ksilolların birgə çıxımının və konversiyanın artması ilə nəticələnir. Lakin temperaturu 380 °C-ə qədər artırıqda benzol və ksilolların birgə çıxımı nəzərə çarpmayan dərəcədə artır. Məsələn 300 °C temperaturda 3.0 saat^{-1} həcmi sürət şəraitində dekaionlaşdırılmış sintetik mordenit nümunəsində 94.3% selektivliklə benzol və ksilolların birgə çıxımı 29.6% malik olduğu halda, 350 °C temperaturda uyğun olaraq 92.5%

və 28.5%, 380 °C temperaturda isə 90.9%, 29.1% təşkil edir.

Lakin dealüminiumlaşmış sintetik mordenit nümunəsində ($\alpha=18$) 300-350 °C temperaturda, $v=3.0 \text{ saat}^{-1}$ həcmi sürətdə, 96.8-95.3% selektivliklə eləcə də, benzol və ksilolların birgə çıxımı 32.8-34.4% dəyişdiyi halda, 380 °C temperaturda isə prosesin selektivliyində, benzol və ksilolların birgə çıxımında artım təcrübi olaraq müşahidə olunmur.

Həcmi sürətin 2.0 saat^{-1} -dən 4.0 saat^{-1} -ə qədər artırılması prosesin konversiyası və əlavə məhsulların çıxımının azalması ilə nəticələnir. Bu da həcmi sürətin artdıqca müvafiq olaraq kontakt müddətinin azalması ilə əlaqədardır. Belə qanunauyğunluq dekaionlaşdırılmış və dealüminiumlaşdırılmış təbii mordenitdə də



Şəkil 2. DA sintetik ($\alpha=17$) (◆, ◇) və təbii ($\alpha=19$) (■, □) mordenit seolitlərinin üzərində toluolun dismutasiyası reaksiyasında $\Sigma b+ks$ – ın çıxımının (A, ◆, ■) və selektivliyinin (S, ◇, □) temperaturdan asılılığı. $V=3.0 \text{ saat}^{-1}$, $H_2:CH=3:1$

Cədvəl 2

Müxtəlif temperatur və həcmi sürətdə DK və DA sintetik (S) və təbii (T) mordenit seolitlərinin toluolun dismutasiyası reaksiyasında katalitik aktivliyi.
A-benzol və ksilolların birgə çıxımı, S-benzol və ksilollara görə selektivlik

t °C	V saat ⁻¹	A		S		A		S	
		DKSM	DKTM	DKSM	DKTM	DASM	DATM	DKSM	DKTM
300	3.0	26.9	20.5	94.3	92.3	32.8	26.6	96.8	95.7
	4.0	22.7	16.7	96.2	95.1	30.6	24.4	98.7	96.3
350	2.0	31.6	24.8	90.4	89.4	36.7	30.8	94.5	93.9
	3.0	28.5	23.0	92.5	91.5	34.4	27.8	95.3	94.6
	4.0	26.7	21.9	94.7	93.9	31.2	26.1	97.5	95.6
380	2.0	33.2	25.6	89.1	87.8	37.7	32.9	93.4	92.6
	3.0	29.1	23.8	90.9	90.2	35.3	28.4	94.3	93.1
	4.0	27.3	22.4	93.2	92.6	32.8	26.2	96.1	94.8

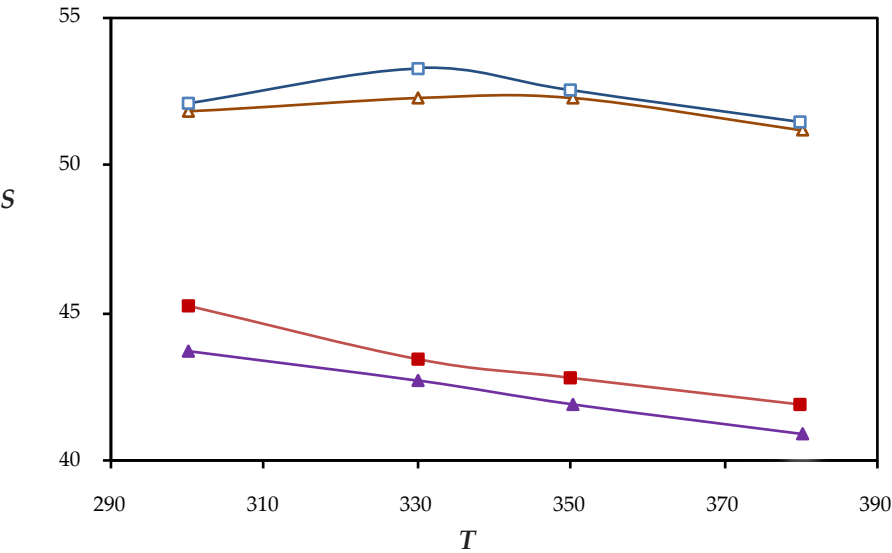
müşahidə olunur.

Dealüminiumlaşdırılmış sintetik ($\alpha=17$) və təbii ($\alpha=19$) mordenit seolitlərinin müxtəlif temperaturlarda benzol və ksilollara görə selektivliyinin dəyişikliyi şəkil3-də göstərilmişdir.

Şəkil 3-dən görünür ki, dealüminiumlaşdırılmış sintetik mordenit, dealüminium-

laşdırılmış təbii mordenitə nisbətən həm benzol, həm də ksilollara görə yüksək selektivlik göstərir.

Beləliklə təcrübi nəticələr əsasında aydın olur ki, toluolun dismutasiyası reaksiyasında katalizatorun aktivlik və selektivliyini seolitın tərkibindəki silikat modulun dəyişməsi ilə nizamlamaq mümkündür.



Şəkil 3. DA sintetik ($\alpha=17$) və təbii ($\alpha=19$) mordenit seolitlərinin müxtəlif temperaturlarda benzol (■, ▲) və ksilollara (□, △) görə selektivliyi. V=3.0 saat⁻¹, H₂:CH=3.1, (■, □)-sintetik mordenit, (▲, △)-təbii mordenit.

Литература

1. Лебедев Н.Н. (1981). Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М. Химия, 605 с.
2. Abdal Kareem M.A., Shri C., Mishra I.M. (2001). Disproportionation of toluene to produce benzene and a review, p-xylene. *J. Scien. Ind. Res.* V.60(04). P.319-327
3. Tsaia T., Liub S., Wangc I. (1999). Disproportionation and transalkylation of alkylbenzenes over zeolite catalysts. *Appl. Catal. A.* V.181, P.355-398.
4. Hui T., Jun W., Xiaoqian R., Demin C. (2011). Disproportionation of toluene by modified ZSM-5 zeolite catalysts with high shape-selectivity prepared using chemical liquid deposition with tetraethyl orthosilicate. *Chin. J. Chem. Eng.* V.19. P.292-298.
5. Aliev A.M., Aghayev V.Sh., Sarijanov A.A., Mirzaeva R.Y., Mammedova S.R. (2019). Activation influence on catalytic activity of modified by metals cations synthetic zeolite – mordenite in toluene disproportionation reaction. *Azerbaijan chemical journal.* № 1. P.14-17.

References

1. Lebedev N.N. (1981). Khimiya i tekhnologiya osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo sinteza. M. Khimiya. 605 s.
2. Abdal Kareem M.A., Shri C., Mishra I.M. (2001). Disproportionation of toluene to produce benzene and a review, p-xylene. *J. Scien. Ind. Res.* V.60(04). P.319-327
3. Tsaia T., Liub S., Wangc I. (1999). Disproportionation and transalkylation of alkylbenzenes over zeolite catalysts. *Appl. Catal. A.* V.181, P.355-398.
4. Hui T., Jun W., Xiaoqian R., Demin C. (2011). Disproportionation of toluene by modified ZSM-5 zeolite catalysts with high shape-selectivity prepared using chemical liquid deposition with tetraethyl orthosilicate. *Chin. J. Chem. Eng.* V.19.– P.292-298.
5. Aliev A.M., Aghayev V.Sh., Sarijanov A.A., Mirzaeva R.Y., Mammedova S.R. (2019). Activation influence on catalytic activity of modified by metals cations synthetic zeolite – mordenite in toluene disproportionation reaction. *Azerbaijan chemical journal.* № 1. P.14-17.

Дисмутация толуола с бензолом и ксилолом над н-морденитных цеолитов

В.Ш.Агаев

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

Реферат

Синтетические и природные морденитовые цеолиты декатионировали (ДК) и деалюминировали (ДА) с различными концентрациями HCl, а полученные образцы катализаторов подвергали рентгенофазовому анализу. На образцах катализатора проводили дисмутацию толуола в бензол и ксилолы в интервале температур 300-380 °С. Установлено, что Н-морденитовые катализаторы в диапазоне $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=17-20$ более активны и селективны в исследуемой реакции. Показано, что синтетический морденитовый цеолит обладает более высокой активностью, чем природный морденитовый цеолит.

Ключевые слова: дисмутация; ксилолы; бензол; цеолит; морденит; объемная скорость.

H-mordenit seoliti üzərində toluolun benzol və ksilollara dismutasiyası

V.Ş.Ağayev

AMEA-nın akad. M.F.Nağıyev adına Kataliz və
Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutu, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

Sintetik və təbii mordenit seolitləri müxtəlif qatılıqlı HCl turşusu ilə dekatyonlaşdırılmış(DK) və dealüminiumlaşdırılmış (DA), alınan katalizator nümunələri rentgen faza analizi olunmuşdur. Katalizator nümunələri üzərində 300-380 °C temperatur intervalında toluolun benzol və ksilollara dismutasiyası reaksiyası aparılmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=17-20$ intervalında olan H-mordenit katalizatorları tədqiq olunan reaksiyada daha yüksək aktivlik və selektivlik göstərir

Açar sözlər: dismutasiya; ksilollar; benzol; seolit; mordenit; həcmi sürət.

Caspian Corrosion Control

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

THE USE OF MODIFIED ZEOLITES AS CATALYSTS IN THE GAS-PHASE OXIDATION OF OLEFINIC HYDROCARBONS

F.V.Aliyev

*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after
academician M.Naghiyev, Baku, Azerbaijan*

Abstract

The results of studies on the creation of highly dispersed metal zeolite systems and the study of their catalytic action in the oxidation of lower olefinic hydrocarbons (ethylene to acetaldehyde, propylene to acetone) are presented. It has been established that the selectivity of the action of these catalysts is determined by the optimal combination of the metal component in them with the acidity and structure of the zeolite. Based on the results of experimental studies of the kinetic regularities of the oxidation reactions of lower olefinic hydrocarbons on the synthesized catalysts, their probable stepwise mechanisms are presented and kinetic models of the reactions are developed.

Keywords:

Metallzeolite catalysts;
Oxidation;
Hydrocarbons.

Introduction

The most important fundamental problem in the field of catalysis is the dependence of the catalytic properties from the metal particle size. Up to now, we studied the effect of dispersion at $\geq 10\text{\AA}$ variations in particle size, including several dozen or more metal atoms. Controlled distribution of the acid sites on the surface of ion-exchange properties, a large internal surface, the molecular sieve selectivity in catalysis, shaped catalyst structure with uniform pores and thermal stability of zeolites create favorable conditions for the creation on the basis of the modified ion-exchanged with metal cations with the known catalytic properties the highly efficient catalyst systems for the different reactions. Furthermore, by reducing cations introduced by ion exchange on the zeolite surface, hydrogen and oxygen, the oxidation can also be obtained finely divided metal oxide and metal zeolite catalyst systems, respectively. Following, it is noted that some reactions such as the partial oxidation of aliphatic alcohols occur with two active sites: metal ions (reduced metals, and metal oxides) and Bronsted acid centers of medium strength, which can also be implemented on the zeolite surface. The study of such complex catalyst systems using zeolite carriers, has not only scientific and practical importance, as this type of catalysts are promising in several refining and petrochemical processes,

in particular - in the process of hydrogenation refining of petroleum feedstock [1-4].

This paper presents the results of a study on preparation of highly efficient catalytic systems by ion exchange on the basis of synthetic and natural zeolites and metals with known catalytic properties for the reaction of oxidation of lower olefinic hydrocarbons to carbonyl compounds.

Experimental part

Samples of the catalyst for the gas phase oxidation of lower olefinic hydrocarbons to carbonyl compounds were prepared by ion exchange on the basis of known redox catalyst system for liquid-phase of this process, $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$ and a synthetic zeolite NaY with $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4.2$, which has a relatively high concentration of medium strength acid centres. Cu^{2+} ions and $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ was introduced by ion exchange from aqueous solutions of CuCl_2 and $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, followed by washing and drying at $120\text{ }^\circ\text{C}$ for 5 hours.

Testing of the activity of synthesized catalyst samples was performed on a flow-circulation installation with Pyrex reactor; at flow apparatus with a tubular Pyrex reactor; at flow apparatus with two-stage quartz reactor with a stepwise supply of oxygen and flow apparatus with a quartz reactor, respectively. The reaction products were analyzed by gas-liquid chromatography using columns filled polysorb; separon W, GNH zeolite, NaH and Paropak-T in a linear programmed temperature rise. Analysis of the reaction products is also carried out by

E-mail: fikret.aliyev@gmail.com

<http://dx.doi.org/10.54787/CCC LLC 20220400026>

gas chromatography «Agilent 7890» with a mass detector «Agilent-5975» with HP-5 MS column, 30 m length.

Below are the results of research and discussion processes: gas phase oxidation of lower olefinic hydrocarbons to carbonyl compounds and oxidizing dimerization of methane on zeolite catalysts modified with metal cations by ion exchange method.

Results and discussion

For the reaction of gas phase oxidation of ethylene to acetaldehyde were synthesized zeolite catalysts containing various CuPdNaY with palladium and copper. The copper content ranged from 0.1 to 10.0% and palladium - from 0.025 to 2.5% by weight of zeolite [5, 6]. From the synthesized catalyst samples showed the highest activity CuPdNaY, containing 1.5% Pd²⁺ and 6.0% Cu²⁺.

Test samples of catalyst activity was carried out in the temperature range 105-125 S at atmospheric pressure at partial pressures:

$$P_{O_2} - (0.125 \div 0.275) \text{ atm.,}$$
$$P_{H_2O} - (0.125 \div 0.275) \text{ atm. and}$$
$$P_{C_2H_4} - (0.125 \div 0.175) \text{ atm. and}$$
$$\text{contact time} - (0.67 \div 2.0) \text{ g (cat)} \cdot \text{h} / \text{l}.$$

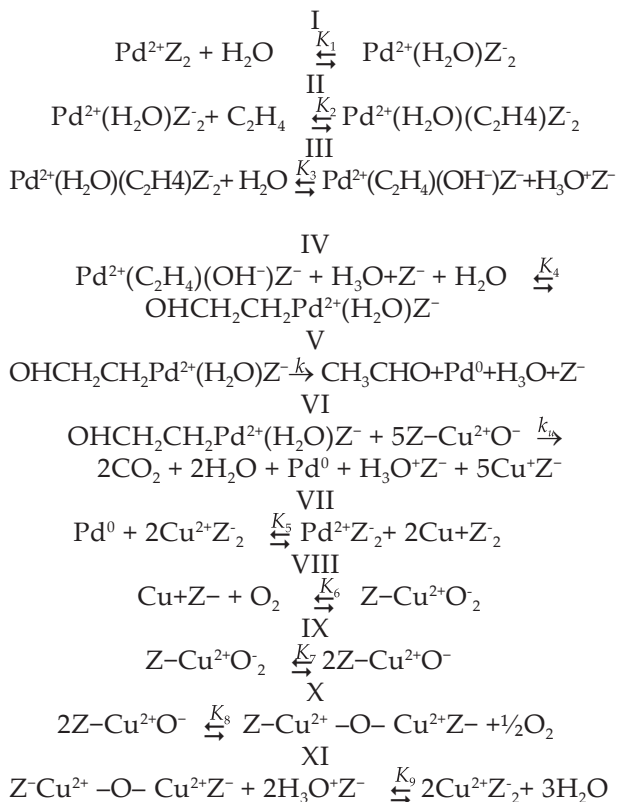
Shows the results of an experimental study of the kinetics of the reaction of gas-phase oxidation of ethylene to acetaldehyde over the zeolite catalyst CuPdNaY, containing 1.5 wt.% Pd²⁺, and 6.0 wt.% Cu²⁺ (table 1).

Thus, the known redox catalyst system for liquid-phase oxidation of lower olefinic hydrocarbons to carbonyl compounds, PdCl₂-CuCl₂, when injected into the main components, Pd²⁺ and Cu²⁺ by ion exchange on the surface of the zeolite exhibits high catalytic activity in the gas phase embodiment this reaction. It have been prepared catalysts for the gas phase oxidation of propylene to butylenes acetone and methyl ethyl ketone by this method, too.

Analysis of the published materials led to the conclusion that the mechanism of the oxidation of ethylene to acetaldehyde in the gas phase heterogenized catalysts similar to the mechanism that is mounted to the liquid phase reaction of an embodiment of a catalytic solution of copper chloride and palladium chloride. Therefore, it can be assumed that the gas-phase oxidation of ethylene flows between the same intermediate complexes that are offered and proved by physical methods to an embodiment of the liquid phase of the reaction. On the basis of the well-known analogy, and we carried out experimental studies

Table 1							
Experimental kinetic data for the gas phase oxidation of ethylene to acetaldehyde							
T	G _k /F	P ⁰ _{O₂}	P ⁰ _{C₂H₄}	P ⁰ _{H₂O}	Conversion	r _{CH₃CHO} ·10 ⁻⁴	r _{CO₂} ·10 ⁻⁴
°C	g(cat)·h/l	atm.	atm.	atm.	%	mole/g(cat)·hour	mole/g(cat)·hour
105	1.2	0.200	0.1	0.2	14.63	4.9656	0.1110
105	1.2	0.250	0.1	0.2	14.43	4.8580	0.1492
110	1.2	0.150	0.1	0.2	14.93	4.8788	0.3018
110	1.2	0.175	0.1	0.2	18.81	6.1249	0.3921
120	1.2	0.225	0.1	0.2	22.68	7.1829	0.6870
125	1.2	0.275	0.1	0.2	21.68	6.4785	0.9098
110	1.2	0.1	0.2	0.200	19.44	6.2950	0.4549
120	1.2	0.1	0.2	0.150	21.69	6.2082	1.3229
120	1.2	0.1	0.2	0.225	23.64	7.4582	0.7499
125	1.2	0.1	0.2	0.125	19.99	5.0068	1.9340
125	1.2	0.1	0.2	0.200	21.85	6.6125	0.9799
110	1.2	0.2	0.050	0.2	30.06	4.9929	0.2257
110	1.2	0.2	0.100	0.2	19.44	6.2950	0.4548
120	1.2	0.2	0.050	0.2	33.25	5.4217	0.3507
125	1.2	0.2	0.025	0.2	38.26	3.1803	0.1406
125	1.2	0.2	0.100	0.2	21.85	6.6075	0.9791
120	0.67	0.2	0.1	0.2	11.39	6.5625	0.5562
120	0.8	0.2	0.1	0.2	13.14	6.7969	0.6099
120	1.0	0.2	0.1	0.2	18.94	7.1875	0.7042
120	1.2	0.2	0.1	0.2	23.11	7.2464	0.7778
120	2.0	0.2	0.1	0.2	23.37	4.12500	0.743750

suggested stepwise mechanism of gas-phase reaction of ethylene oxidation to acetaldehyde on the catalyst CuPdNaY considering the by-product - carbon dioxide and reoxidation of palladium.



By using the method of quasi-stationary concentrations based on the proposed mechanism can obtain the following equation for the rate of formation of acetaldehyde:

For the rate of formation of carbon dioxide and the current fraction of the surface occupied by hydronium ions suggested the following equation:

$$r_{\text{CO}_2} = k \frac{P_{\text{CH}_3\text{CHO}} P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad (2)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+\text{Z}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+\text{Z}^-]^0 e^{k_1 P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3)$$

where P_i - partial pressure of the i -substance;
the k , k_n - constant rate of formation of acetaldehyde and carbon dioxide;

$$k = k^0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad k_n = k_n^0 e^{-\frac{E_n}{RT}};$$

K_1, K_2, K_3, K_4 - constant adsorption equilibrium elementary stages;

$$K_\gamma = K_\gamma^0 e^{\frac{Q_\gamma}{RT}};$$

k_1 - empirical coefficient, atm^{-1} .

Equations (1), (2) and (3) constitute a kinetic model of the process.

On the basis of the data presented in table 1 has been checked the compliance of the proposed mechanism to experimental kinetic data. It was found that the numerical values of the constants of kinetic model describes quite well the experimental data. The relative error of the experimental and calculated data does not exceed 6%.

Similar mechanisms occur in the oxidation reaction of propylene and butylenes in acetone and methyl ethyl ketone over modified zeolites [21- 24]. Thus, the ion exchange effective finely

$$r_{\text{CH}_3\text{CHO}} = \frac{k K_1 K_2 K_3 K_4 P_{\text{H}_2\text{O}}^3 P_{\text{C}_2\text{H}_4}}{[\text{H}_3\text{O}^+\text{Z}^-] \left((1 + K_1 P_{\text{H}_2\text{O}} + K_2 P_{\text{C}_2\text{H}_4}) + K_2 K_3 P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{C}_2\text{H}_4} + K_3 K_4 P_{\text{H}_2\text{O}}^2 \right)} \quad (1)$$

Table 2												
Estimated values of the kinetic model of the reaction of ethylene oxidation constants												
K^0	E	K_n^0	E_n	K_1^0	Q	K_2^0	Q	K_3^0	Q	K_3^0	Q_4	$[H_3O^+Z]^\theta$
$\text{атм} \cdot \text{л} \cdot \text{г}(\text{кат})^{-1}$	ккал/моль	$\text{атм}^{1.5} \cdot \text{л} \cdot \text{г}(\text{кат})^{-1}$	ккал/моль	атм ⁻¹	ккал/моль	атм ⁻¹	ккал/моль	атм ⁻¹	ккал/моль	атм ⁻¹	ккал/моль	
0.238·10 ²¹	32.25	0.879·10 ²²	22.33	0.9052·10 ⁻⁹	16.48	0.8071·10 ⁻⁸	17.84	0.1556·10 ⁻⁶	9.31	0.4601	1.0	0.07993

synthesized CuPdNaY catalyst system for olefin gas phase oxidation reactions to lower carbonyl compounds that lack the disadvantages of liquid-phase process variants: corrosiveness catalytic solutions and steam mixtures (catalytic solution

contains hydrochloric acid); the formation of condensation products and organochlorine compounds; a non-refundable rate of the palladium and others.

References

1. Joaquín Pérez Pariente, Manuel Sánchez-Sánchez. (2018). Structure and Reactivity of Metals in Zeolite Materials. *Springer*, P. 318.
2. Walter Steppich, Wiesbaden, Rudolf Sartorius. (1980). Process for the manufacture of acetaldehyde. *USA Patent* 4237073.
3. Parfenov, Mikhail & Pirutko, L.V. (2019). Oxidation of ethylene to acetaldehyde by N₂O on Na-modified FeZSM-5 zeolite. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. Vol. 127.
4. Koltunov K.Yu., Sobolev V.I. (2012). Selective gas-phase oxidation of ethanol by molecular oxygen in the oxide and gold catalysts. *Kataliz v promyshlennosti*. (3):20-25. (In Russ.)
5. Aliyev A.M., Shabanova Z.A., Aliyev F.V., Guseynova A.M. Zeolites Modified Metal Cations as Catalysts in Hydrocarbon Oxidation and the Alkyl alcohol. *European Researcher. International Multidisciplinary Journal*, V.82. №9_1. P. 1564-15912014.
6. Aliyev A.M., Shabanova Z.A., Aliyev F.V. (2015). Oxidative dehydrogenation of hydrocarbons and the partialoxidation of aliphatic alcohols on modified zeolites. *European Applied Sciences* №5. P. 67-79

Применение модифицированных цеолитов в качестве катализаторов газофазного окисления олефиновых углеводородов

Ф.В.Алиев

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

Реферат

Представлены результаты исследований по созданию высокодисперсных металл-цеолитных систем и изучение их каталитического действия в реакции окисления низших олефиновых углеводородов (этилена в ацетальдегид, пропилена в ацетон). Установлено, что селективность действия этих катализаторов определяется оптимальным сочетанием в них металлического компонента с кислотностью и структурой цеолита. Подобраны высокоэффективные катализаторы для исследуемых реакций. На основе результатов экспериментальных исследований кинетических закономерностей протекания реакций окисления низших олефиновых углеводородов на синтезированных катализаторах представлены их вероятные стадийные механизмы и разработаны кинетические модели реакций.

Ключевые слова: металлеолитные катализаторы; окисление; углеводороды.

Olefin karbohidrogenlərinin qaz-fazada oksidləşməsi üçün katalizator kimi modifikasiya olunmuş seolitlərin tətbiqi

F.V.Əliyev

AMEA-nın akad. M.F.Nağıyev adına Kataliz və
Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutu, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

Yüksək dispers metal seolit sistemlərinin yaradılması və onların olefin karbohidrogenlərin (etilenin asetaldehidə, propilenin asetona) oksidləşməsində katalitik təsirinin öyrənilməsinə dair tədqiqatların nəticələri təqdim olunur. Müəyyən edilmişdir ki, bu katalizatorların təsirinin seçiciliyi onlarda olan metal komponentin seolitə turşuluğu və strukturu ilə optimal birləşməsindən asılıdır. Tədqiq olunan reaksiyalar üçün seçilmiş yüksək effektiv katalizatorlar üzərində reaksiyaların kinetik qanunauyğunluqlarının eksperimental tədqiqatlarının nəticələrinə əsasən onların ehtimal olunan mərhələli mexanizmləri təqdim edilmiş və reaksiyaların kinetik modelləri hazırlanmışdır.

Açar sözlər: metalseolit katalizatorları; oksidləşmə; karbohidrogenlər.

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 göndərilməlidir. Müəssisədə yerinə yetirilən işlərin nəticələrini əhatə edən məqalələr müəssisə rəhbərliyi tərəfindən imzalanmış məktub ilə müşayiət olunmalıdır. Məqalələr 3 dildə (azərbaycan, rus, ingilis) dilində çap olunur.
4. Məqalə Microsoft Word for Windows çap olunmalıdır. Məqalənin mətni (.doc) və qrafiki materiallar ayrı-ayrı fayllarla redaksiyanın elektron ünvanına da göndərilməlidir.
5. Səhifənin ortası ilə məqalənin adı, onun altında müəlliflərin inisialları və familiyaları, familiyaların altında məqaləni təqdim edən institutun (müəssisənin və s.) tam adı, elektor ünvanı verilməlidir (bir interval boş saxlamaqla). Sonra əsas mətndən bir interval sonra annotasiya, bir interval sonra açar sözlər verilməlidir.
6. Məqalə giriş hissəsi (əsaslandırma), işin məqsədini, eksperimentin təsvirini, nəticələri, onların müzakirəsini və xülasəni əhatə etməlidir. GİRİŞ, EKSPERİMENTAL HİSSƏ (EKSPERİMENTİN METODİKASI), NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ başlıqları olmalıdır. ƏDƏBİYYAT SİYAHISI.
7. Riyazi və kimyəvi formullar mötərizədə ərəb rəqəmləri ilə, kimyəvi birləşmələr isə rum rəqəmləri ilə nömrələnir. Yalnız mətndə istinad verilən formullar nömrələnir.
8. Riyazi formullar kompüterdə kimyəvi formullar Chem Draw proqramı ilə kiçik və böyük hərflərin aydın fərqlənməsi şərti ilə yığılmalıdır. İndekslər və dərəcələr aid olduqları simvolları cəddi surətdə yuxarıda, ya da aşağıda yazılmalıdır. Yunan əlifbası ilə işarələr simvol cədvəlindən qoyulmalıdır.
9. Mətnə bir kimyəvi birləşmənin adı bir dəfədən çox xatırlanırsa, birinci dəfə onun tam adı və mötərizədə qısaldılmış adı, daha sonra isə mötərizəsiz yalnız qısa adı göstərilməlidir.
10. Fiziki ölçü vahidləri q/m²-saat, kkal/mol, kq m-2saat-1 və s. kimi verilməlidir.
11. Kimyəvi birləşmələrin (alkil – Alk, aril – Ar, heterosikl – Het, Halogen – Hal və s.) və fiziki-kimyəvi analiz metodlarının (NMR – nüvə-magnit rezonansı, MQX – maye-qaz xromatografiyası və s.) işarələnməsi üçün standart ixtisarlardan istifadə etmək olar.
12. Müəllif tərəfindən qəbul olunmuş qeyri-standard işarələr və ixtisarlara özü tərəfindən ilk işlənmə zamanı izah olunmalıdır.
13. Qrafiki materiallar .jpg formatında, excel və digər qrafiki proqramlarla hazırlanmışsa originalı verilməlidir. Şəkillərdəki işarələr və ölçülər mətnə və şəkillərlə yazılara uyğun olmalıdır.
14. Cədvəllərin adı cədvəlün çərçivəsinə qədər çap olunur.
15. Jurnal korroziyadan mühafizə sahəsində mütəxəssislərə informasiya dəstəyi göstərəcək və sənayenin müxtəlif sahələrinin mütəxəssisləri arasında təcrübə mübadiləsinin aparılmasına kömək edəcək. Nəzərinizə çatdırırıq ki, jurnalda elmi məqalələrin dərci pulsuzdur.

GUID FOR AUTHORS

1. The journal prints articles on current problems of corrosion, chemical technology, materials science, etc.
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. Articles are accepted in three languages (Azerbaijani, Russian, English).
4. The main text of the article, tables and figure captions must be provided in Microsoft Word for Windows format.
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. LIST OF LITERATURE.
7. Mathematical and chemical formulas are numbered in Arabic numerals in parentheses, chemical compounds – Roman. Only formulas referenced in the text are numbered.
8. Mathematical formulas should be typed on a computer using MathType or 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.
9. 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.
10. Dimensions of physical quantities are expressed as: g/m² · hour, kcal / mol, kg m – 2 h – 1, etc.
11. 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.).
12. Non-standard designations and abbreviations accepted by the authors are explained in the text at their first mention.
13. Graphic materials are provided in .jpg format or in the original, if done with the help of excel programs or other graphic ones.
14. The name of the table is printed in continuous text from the beginning of the table frame.
15. 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!

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. Журнал печатает статьи по актуальным проблемам коррозии, химической технологии, материаловедении и т.д.
2. Принимаются работы, не публиковавшиеся ранее. Обсуждаются 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. Статьи принимаются на трех языках (азербайджанский, русский, английский).
4. Основной текст статьи, таблицы и подписанные подписи необходимо предоставлять в формате Microsoft Word for Windows.
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, 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. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.
7. Математические и химические формулы нумеруются арабскими цифрами в круглых скобках, химические соединения – римскими. Нумеруются только формулы, на которые имеются ссылки в тексте.
8. Математические формулы должны быть набраны на компьютере с помощью программ MathType или 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.
9. 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.
10. Размеченности физических величин выражаются в виде: z/м²-час, ккал/моль и т.д.
11. 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.).
12. Нестандартные, принятые авторами обозначения и сокращения, поясняются в тексте при первом упоминании.
13. Графические материалы предоставляются в формате .jpg или же в оригинале, если выполнены с помощью программ Excel или других графических.
14. Название таблицы печатается сплошным текстом от начала рамки таблицы.
15. 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!

