

UOT 547.461.4; 46'054

Neft-kimya

VİTSİNAL QURULUŞLU DİKARBON TURŞULARININ AZOTLU TÖRƏMƏLƏRİ ƏSASINDA HAZIRLANMIŞ KONSERVASIYA MAYELƏRİ

Azərbaycan MEA-nın akademiki M.Ə.Məmmədyarov, akademik V.M.Abbasov,
F.X.Əliyeva, G.F.Məmmədova

Vitsinal quruluşlu dikarbon turşuları (VDT) və müxtəlif quruluşlu (birli, ikili) aminlərin əsasında azotlu törəmələr sintez edilmiş, onların fiziki-kimyəvi və özlülük-temperatur xassələri öyrənilmişdir. VDT-nin azotlu törəmələrinin və T-30 mineral yağıının əsasında konservasiya mayeləri hazırlanmış və müxtəlif aqressiv mühütlərdə tədqiq edilmişdir.

Açar sözlər: azotlu törəmə, alkenilkəhrəba turşusunun anhidridi, korroziya, inhibitor, konservasiya mayesi

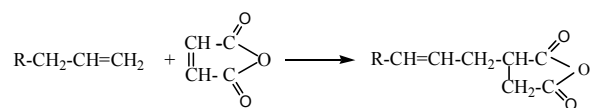
Neft yağlarına 1-20% küt. miqdarında korroziyaya qarşı aşqar əlavə etməklə hazırlanan kompozisiyalar konservasiya mayeləri kimi tətbiq olunurlar. Metal səthinin xüsusi konservasiya mayesi ilə örtülməsi onu xarici mühitin təsiri ilə korroziyaya uğramaqdan qoruyur. Konservasiya mayeləri metalı passivləşdirir və onun səthində suyun, elektrolitin təsirindən mühafizə edən qoruyucu pərdə əmələ gətirir. Metalın səthini korroziyadan qorumaq üçün sürtkü yağında həll olan səthi-aktiv maddələrdən, məsələn, tərkibində karbohidrogen radikalı ilə birləşmiş bir və ya bir neçə aktiv qrup – efir, hidroksil, nitro-, amino-, imido və s. olan üzvü birləşmələrdən istifadə edilir [1,2]. Bu maddələr müxtəlif mühütlərdə saxlanma və daşınma zamanı metaldan hazırlanmış avadanlığı daxildən və xaricdən korroziyadan qoruyur.

Məlum konservasiya mayələrinin geniş tətbiqi bir sıra səbəblərdən, o cümlədən, atmosfer yağıntıları vasitəsilə onların yuyulması nəticəsində effektivliyin aşağı düşməsi səbəbindən məhduddur. Bu səbəbdən qoruyucu xassəyə malik yeni kimyəvi maddələrin sintezi aktual məsələ olaraq gündəmdə durur [3,4].

Təqdim olunan işin məqsədi müasir texniki tərəqqinin tələblərinə cavab verən, metalların səthini uzun müddət korroziyadan qoruyan konservasiya mayələrinin alınmasıdır.

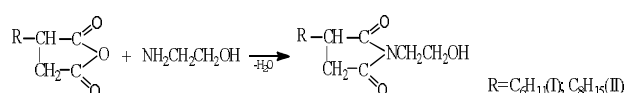
Konservasiya mayələrini hazırlamaq məqsədi ilə ilkin maddə kimi vitsinal quruluşlu di-

karbon turşusu - alkenilkəhrəba turşusu anhidridi (AKT) götürülmüşdür [5]:



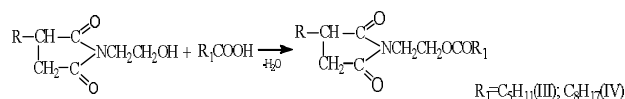
harada ki, $R=C_6H_{11}$; C_8H_{15} ; $C_{10}H_{19}$

AKT anhidridlərinin monoetanolaminlə 1:1 nisbətində reaksiyası aparılmışdır. Reaksiya nəticəsində açıq-qəhvəyi rəngli, yüksək özlüklü maye alınmışdır [6].



Daha sonra sintez olunmuş imid (I) alifatik turşularla (kapron və pelarqon) 1:1 mol nisbətində efirləşdirilmişdir. Efirləşmə həlledici kimi toluol mühitində, katalizator kimi p-toluolsulfoturşu- PTST (reaksiya qarışığının 0,5 kütl. %-i qədər) iştirakında aparılmışdır.

Sintez edilən monoetanolimid efirlərinin hər ikisi tünd-sarı rəngli mayələrdir.



Alınmış birləşmələrin quruluşu İQ-spektroskopiya üsulu ilə təsdiq olunmuşdur. AKT-nin azotlu mürəkkəb efirlərinin fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilmiş və göstəricilər cədvəl 1-də verilmişdir.

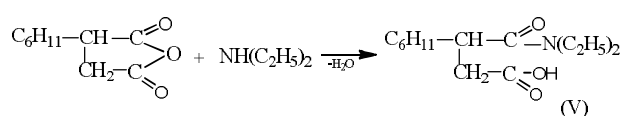
Cədvəl 1

HKT-nin azotlu törəmələrinin fiziki-kimyəvi xassələri

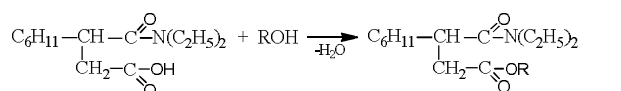
Maddə	Brutto-formula	T _{qay.} , °C/mm c.s.	Çıxım, %	n _D ²⁰	M _r tapıl./hesab	d ₄ ²⁰
I	C ₁₂ H ₁₉ O ₃ N	189-190/2	87	1.4985	$\frac{223}{225}$	1.0927
II	C ₁₄ H ₂₃ O ₃ N	200-202/2	93	1.4992	$\frac{250}{253}$	1.0924
III	C ₁₈ H ₂₉ O ₄ N	220-222/5	67.8	1.5155	$\frac{320}{323}$	1.0682
IV	C ₂₁ H ₃₅ O ₄ N	250-255/3	53.7	1.4906	$\frac{364}{365}$	1.0615
V	C ₁₄ H ₂₅ O ₃ N	-	-	1.4790	$\frac{257}{255}$	-
VI	C ₂₁ H ₃₉ O ₃ N	252-255/5	62.93	1.4556	$\frac{354}{353}$	0.9225
VII	C ₂₁ H ₃₁ O ₃ N	240-243/2	47.68	-	$\frac{346}{345}$	1.0406
VIII	C ₂₀ H ₃₅ O ₃ N	208-210/2	61.2	1.4796	$\frac{337}{335}$	1.0183
IX	C ₁₈ H ₃₃ O ₃ N	220-222/2	-	1.4565	$\frac{310}{311}$	-
X	C ₂₆ H ₄₉ O ₃ N	250-252/2	-	1.4602	$\frac{421}{423}$	0.9208

AKT-nin azotsaxlayan monoefirləri sintez edilmişdir. Bu məqsədlə alifatik ikili aminlərdən – dietil- və dibutilamindən və heksenil kəhrəba turşusu anhidridindən (HKT) istifadə edilmişdir.

HKT-nin dietil amid efirləri iki mərhələdə sintez edilir. Birinci mərhələdə HKT anhidridinin dietilamin ilə reaksiyası aparılaraq anhidrid həlqəsi açılır:



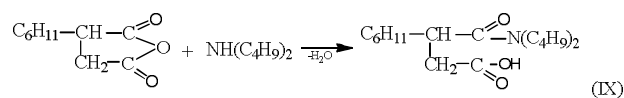
İkinci mərhələdə alınmış monoamid alifatik (C₇-C₁₀), həm də tsiklik (benzil spirti (VII) və tsikloheksanol (VIII)) spirtlərlə efirləşdirilmişdir:



R=C₇H₁₅(VI); C₈H₁₇; C₉H₁₉; C₁₀H₂₁; C₆H₅.CH₂(VII); C₆H₁₁(VIII)

Monoamidin spirtə olan nisbəti 1:2 kimi götürülmüşdür. Bu mərhələdə katalizator kimi Seokar-2-dən (reaksiyaya daxil olan qarışığın 1,5% (kütlə) qədər) istifadə edilmişdir. Alınmış eterifikat vakuum altında distillə edilmiş və sarı rəngli şəffaf mayələr alınmışdır. HKT-nin dietil amid efirlərinin fiziki-kimyəvi xassələri cədvəl 1-də verilmişdir.

Eyni reaksiya dibutilaminlə də aparılmışdır:



Sintez edilmiş maddələrin quruluşu İQ - spektroskopiya üsulu ilə təsdiq edilmişdir. HKT-nin dietil amid monoefirləri sintetik sürtkü yağlarının əsası kimi tövsiyə olunmuşdur [7].

AKT-nin sintez edilmiş azotlu törəmələri konservasiya mayələrinin komponenti kimi yoxlanılmışdır. Bu məqsədlə onların mineral yağlarda həll olan törəmələrindən istifadə edilmişdir.

Sınaqlar 9.054-75 DÜST üzrə aparılmışdır. Bunun üçün əvvəlcədən təmizlənmiş, cilalanmış və üzvi həlledicilərlə silinmiş "Polad-3" markalı metal lövhələr hazırlanmışdır. Aqressiv mühit

kimi “Q-4” termorütubət kamerası, dəniz suyu və 0,001%-li H_2SO_4 məhlulu seçilmişdir. Sınaq tədqiqatları “Q-4” kamerasında sərt şəraitlərə uyğunlaşdırılmış, yüksək rütubət (98-100%) və temperatur ($40^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$) mühitlərində aparılmışdır. Alınmış nəticələri müqayisə etmək üçün metal lövhələr heç bir əlavəsi olmayan mineral yağda (T-30) və sintez edilmiş HKT-nin azotlu törəmələrində də yoxlanılmışdır.

Metal plastinkaların səthi vizual olaraq tədqiq edilmişdir. Davamlılıq norması 600 (25 gün) saatdır, əgər metal hidrokamerada 1000 saat (42 gün) davam gətirərsə, korroziyadan mühafizə 100%, konservasiya mayesinin effektivliyi isə “normadan artıq” hesab edilir.

Konservasiya mayesi hazırlamaq üçün əsas kimi götürülmüş T-30 mineral yağına 3, 5, 7, 10% (kütlə) miqdarında AKT-nin azotlu törəmələri əlavə edilərək müxtəlif kompozisiyalar hazırlanmışdır. Kompozisiyalar otaq temperaturunda eynicinsli qarışıq alınana qədər mexaniki qarışdırma üsulu ilə alınır.

Metal lövhələri bir sutka kompozisiyada saxladıqdan sonra onlar “Q-4” hidrokamerasına, dəniz suyuna və sulfat turşusu məhluluna yerləşdirilir. Müqayisə üçün lövhələr etalon qismində T-30 yağına da salınır. Sınaqların nəticələri cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2-dən göründüyü kimi, HKT-nin dietilamidi (V) metal lövhələri “Q-4” hidrokamerasında 25 gün, dəniz suyunda 20 gün, 0,001%-li sulfat turşusu məhlulunda isə 26 gün korroziyadan müdafiə etmişdir. Lakin T-30 mineral yağı və HKT-nin dietilamidi (3, 5, 7, 10 %) əsasında hazırlanmış kompozisiyalar daha yüksək nəticələr göstərir. Məsələn, 3%-li kompozisiya ilə örtülmüş lövhə “Q-4” hidrokamerasında 42 gün, dəniz suyunda 20 gün, 0,001%-li sulfat turşusu məhlulunda isə 25 gün korroziyadan müdafiə etmişdir. HKT-nin dietilamidinin(V) miqdarını 3%-dən 10%-ə qədər artırıqda “müdafiə effekti” artır (hidrokamerada 150 gün, dəniz suyunda 30 gün, 0,001 %-li “sulfat turşusu məhlulunda isə 35 gün).

HKT və OKT-nin (oktenilkəhrəba turşusu) monoetanolimidləri(I,II) əsasında hazırlanmış kompozisiyalarda molekulun alkenil hissəsinin 6-dan 8-ə qədər artması nəticəsində “Q-4”

hidrokamerasında qoruyucu xassələri güclənir. Məsələn, HKT-nin monoetanolimidinin(I) “Q-4” hidrokamerasında metal lövhələri korroziyadan mühafizə müddəti 84 gün, OKT-nin monoetanolimidi(II) isə 185 gün təşkil edir. Dəniz suyunda və 0,001%-li sulfat turşusu məhlulunda korroziyadan mühafizə qabiliyyəti azalır (məsələn, HKT-nin monoetanolimidi ilə örtülmüş metal lövhələrin dəniz suyunda mühafizə müddəti 30 gün, 0,001%-li sulfat turşusu məhlulunda 35 gün idisə, OKT-nin monoetanolimidində uyğun olaraq 13 və 17 gün təşkil edir). Bu imidlərin T-30 yağına 3-10% miqdarında əlavəsilə hazırlanmış kompozisiyalarda metal lövhələrin “mühafizə effekti” artır.

Məsələn, HKT imidinin(I) “Q-4” hidrokamerasında 84 gündən 130 günə qədər, dəniz suyunda 30 gündən 73 günə , 0,001%-li sulfat turşusu məhlulunda isə 35 gündən 74 günə qədər olur. OKT-nin monoetanolimidi(II) əsasında hazırlanmış kompozisiyalarının “Q-4” hidrokamerasında qoruyucu xassələri güclənir. Məsələn, HKT-nin monoetanolimidinin 10%-li kompozisiyası 130 gün, OKT-nin monoetanolimidinin uyğun kompozisiyası 198 gün korroziyadan mühafizə effekti göstərmişdir. “Q-4” hidrokamerasında olan göstəricilərindən fərqli olaraq dəniz suyu və 0,001%-li sulfat turşusu məhlulunun göstəricilərinə görə OKT-nin monoetanolimidli kompozisiyası HKT-nin imidindən geri qalır (73 – 74 günə qarşı 50 – 52 gün).

HKT-nin monoetanolimidinin kapron(III) və pelarqon turşuları(IV) ilə efriləşməsindən alınmış mürəkkəb efirinin inhibitor xassələrinin müəyyən edilməsi böyük maraq kəsb edir. Aşkar edilmişdir ki, monoetanolimid molekuluna daxil edilmiş mürəkkəb efir qrupu molekulun inhibitor xassələrinə mənfi təsir göstərir. Belə ki, HKT-nin azotsaxlayan efiri ilə örtülmüş metal lövhələr “Q-4” hidrokamerasında 6 gün, dəniz suyunda 3 gün və 0,001%-li sulfat turşusunun məhlulunda 4 gündən artıq korroziyadan mühafizə edilə bilmirlər. Lakin T-30 yağı və bu efinin 3, 5, 7, 10 % əlavəsi ilə alınmış kompozisiyaların korroziyadan mühafizə göstəriciləri daha yüksəkdir (“Q-4” hidrokamerasında 49 günə, dəniz suyunda 27 günə və 0,001%-li sulfat turşusunun məhlulunda 29 günə qədər).

HKT-nin azotlu törəmələrinin inhibitor xassələrinin sınaqlarının nəticələri

№	Kompozisiya	Tərkib, %	Hidrokamera Q-4, (gün)	Dəniz suyu, (gün)	0,001%-li H ₂ SO ₄ məhlulu, (gün)
	T-30	100%	26	15	9
1	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{11}-\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{C} \quad \quad \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	100%	84	30	35
	T-30 + I	3%	92	39	42
	T-30 + I	5%	108	52	55
	T-30 + I	7%	115	59	63
	T-30 + I	10%	130	73	74
2	$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{15}-\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{C} \quad \quad \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	100%	185	13	17
	T-30+II	3%	174	32	33
	T-30+II	5%	192	38	40
	T-30+II	7%	196	44	46
	T-30+II	10%	198	50	52
3	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{11}-\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{C} \quad \quad \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_8\text{H}_{17} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	100%	6	3	4
	T-30 + IV	3%	25	18	20
	T-30 + IV	5%	34	22	23
	T-30 + IV	7%	41	25	27
	T-30 + IV	10%	49	27	29
4	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{11}-\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{C} \quad \quad \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	100%	25	20	26
	T-30+ V	3%	42	20	25
	T-30+ V	5%	70	24	28
	T-30+ V	7%	110	26	32
	T-30+ V	10%	150	30	36
5	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{11}-\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{C} \quad \quad \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	100%	64	17	18
	T-30+ VIII	3%	39	21	24
	T-30+ VIII	5%	48	25	27
	T-30+ VIII	7%	55	33	33
	T-30+ VIII	10%	64	36	37
6	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{11}-\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{C} \quad \quad \text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	100%	133	44	46
	T-30+ X	3%	23	7	8
	T-30+ X	5%	77	10	11
	T-30+ X	7%	90	18	19
	T-30+ X	10%	127	22	24

Beləliklə, aparılmış tədqiqatların nəticəsində aşkar edilmişdir ki, sintez edilmiş AKT-nin azotsaxlayan törəmələri yaxşı inhibitor xassələrinə malikdirlər. T-30 yağı və AKT-nin azot-tərkibli törəmələri əsasında hazırlanmış kompozisiyalar yüksək mühafizə xassələri göstərilər. Bunu sinerqizmlə izah etmək olar.

Bu birləşmələr hərbi və mülki texnikada korroziyadan mühafizə edən konservasiya mayelərinin komponenti kimi tövsiyə edilə bilirlər [8].

ƏDƏBİYYAT

1. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. 1985, М.: Химия, 312 с.

2. Мамедьяров М.А. Химия синтетических масел. 1989, Химия, 238 с.

3. Аббасов В.М. Коррозия. 2007, Баку, 355 с.

4. Аббасов В.М., Абдуллаев Э.Ш., Агазаде Е.Дж., Гасанов Э.К.и др. Синтез и исследование консервационных жидкостей на основе нитросоединений и амидов. // Мир нефтепродуктов, 2012, №12, с.20-25.

5. Мамедьяров М.А., Алиева Ф.Х., Сейидов Ф.Т. Синтез и исследование ангидридов замещенных янтарных кислот //Азербайджанское нефтяное хозяйство, 1997, №9-10, с.37-39.

6. Алиева Ф.Х., Ахмедбекова С.Ф., Бромберг Л.Е. Исследование взаимодействия ангидрида алкенил-янтарной кислоты с аминами различной структуры// Нефтепереработка и нефтехимия, 2013, №3, с.23-26.

7. Patent 20110113, Azərb.Respublikası. 2013.

8. Patent 20130066, Azərb.Respublikası. 2013.

AMEA Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu

CONSERVATION LIQUIDS CREATED ON THE BASIS OF NITROGEN-DERIVATIVES OF VICINAL DICARBOXYLIC ACIDS

M.A.Mamedyarov, V.M.Abbasov, F.Kh.Aliyeva, G.F.Mammadova

The article is devoted to the synthesis of nitrogen-containing derivatives of vicinal dicarboxylic acids (VDA) on the basis of anhydrides VDA and amines (primary, secondary). Their physical and chemical properties were studied. Conservation liquids prepared with the use of nitrogen-derivatives of VDA and mineral oil T-30, which were tested in various aggressive conditions.

Keywords: *nitrogen-derivatives, anhydride of alkenylsuccinic acid, corrosion, inhibitor, conservation liquids*

КОНСЕРВАЦИОННЫЕ ЖИДКОСТИ, СОЗДАНЫЕ НА ОСНОВЕ АЗОТПРОИЗВОДНЫХ ВИЦИНАЛЬНЫХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

М.А.Мамедьяров, В.М.Аббасов, Ф.Х.Алиева, Г.Ф.Мамедова

Статья посвящена синтезу азотсодержащих производных вицинальных дикарбоновых кислот (ВДК) на основе ангидридов ВДК и аминов (первичных, вторичных). Изучены их физико-химические свойства. Приготовлены консервационные жидкости с использованием азотпроизводных ВДК и минерального масла Т-30, которые испытаны при различных агрессивных условиях.

Ключевые слова: *азотпроизводные, ангидрид алкенил-янтарной кислоты, коррозия, ингибитор, консервационные жидкости*