

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
имени акад. Ю.Г. МАМЕДАЛИЕВА**

На правах рукописи

АИДА ГЮЛЬБАГА кызы ШАХМАМЕДОВА

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВИНИЛОВЫХ
И АЦЕТИЛЕНОВЫХ ЭФИРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА
ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ НЕФТЯНЫХ КИСЛОТ**

2314.01 – Нефтехимия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по химии

Баку - 2016

Работа выполнена в Азербайджанском государственном университете нефти и промышленности и Институте нефтехимических процессов им. академика Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана

Научный руководитель:

д.х.н. М.Г.Велиев

Научный консультант:

академик В.М.Аббасов

Официальные оппоненты: д.т.н., проф. Л.И Алиева
Заслуженный деятель науки,
д.х.н., проф. М.Р.Байрамов

Ведущая организация: Институт химии присадок лаб. “Присадки к смазочно-охлаждающим жидкостям

Защита диссертации состоится 27 «мая» 2016 г. в 10⁰⁰ час. на заседании Диссертационного Совета Д01.031 при Институте нефтехимических процессов им. академика Ю.Г.Мамедалиева Национальной Академии Наук Азербайджана по адресу: AZ 1025, Баку, пр.Ходжалы, 30

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института Нефтехимических Процессов им. академика Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана

Автореферат разослан «__» апреля 2016 г.

**Ученый секретарь
Диссертационного Совета,
доктор химических наук,
профессор**

Ибрагимова М.Д.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время одним из основных источников сырья, применяемых в нефтехимическом синтезе являются органические кислоты. Предметом исследования на протяжении длительного времени являлись бакинские нефти. Изучалась не только углеводородная часть этих нефтей, но и кислоты, содержащиеся в их дистиллятах. Нефтяные кислоты, содержатся практически во всех нефтях, и содержание их зависит от природы нефти и колеблется в широких пределах. Все кислые вещества, которые выделяются из нефти и экстрагируются щелочами, объединены под названием «нефтяные кислоты». Нефтяные кислоты составляют основную часть из растворимых в щелочах кислородных соединений нефти. С этой точки зрения, природные нефтяные кислоты представляют особый интерес, так как они являются побочными продуктами, дешёвы, а углеводородный радикал с предельной насыщенной циклической структурой обеспечивает их термическую стабильность и низкую температуру замерзания. Непредельные кислоты и смешанные эфиры этиленгликоля природных нефтяных кислот могут быть полезным источником для получения многофункциональных реагентов. Разрыв двойной связи в подобных сложных эфирах даёт возможность создания более эффективных составов. Данная диссертационная работа посвящена исследованию этих реакций и получению более эффективных соединений.

Цель работы. Целью данной работы является синтез соединений ацетиленового ряда, смешанных эфиров винилового ряда, Si-содержащих органических соединений, на основе природных нефтяных кислот (ПНК), функциональнозамещённых непредельных соединений (нитрование и сульфатирование) и исследование возможностей синтеза многофункциональных реагентов на их основе.

Научная новизна работы. Синтезированы сложные эфиры ацетиленового ряда ПНК, исследованы их физико-химические свойства.

Выявлено, что природные нефтяные кислоты в реакции этерификации с непредельными спиртами с участием в качестве катализатора $KV-2$ и H_2SO_4 образуют сложные эфиры с выходами 80-

85 % и 75-85%.

Синтезированы виниловые эфиры на основе природных нефтяных кислот и винилацетата с участием катализатора КУ-2. Установлено, что в присутствии катализатора при молярном соотношении кислоты и винилацетата 1:4 в течении 30 ч выход эфира составляет 65-80%.

Исследована реакция синтеза кремнийсодержащих органических соединений на основе эфиров аллилового ряда ПНК и гидрида метилдиэтилсилана. Выход эфира составил 78 %.

Проведён диеновый синтез на основе эфиров винилового ряда ПНК и циклопентадиена и получены сложные эфиры норборненового ряда. Выявлено, что при проведении реакции при температуре 170 °С в течении 8 ч и мольном соотношении компонентов 1:1 выход аддуктов колеблется в пределах 65-75 %.

Впервые проведён синтез нитропроизводных смешанных эфиров ПНК и виниловых кислот с этиленгликолем. Приготовлены растворы их солей и комплексов, определено их влияние на кинетику CO_2 коррозии стали С 1018.

Выявлено, что 20%-ые растворы калиевой соли и моноэтаноламинного комплекса нитропродуктов при концентрации 200 ppm обеспечивают защиту от кислотной коррозии соответственно на 96,0 и 86,0 %. При концентрации 300 ppm эффект защиты составляет 98,3 и 98,9 % соответственно.

Синтезированы сульфатопроизводные их Na-, K- солей, приготовлены диэтаноламинные (ДЭА), триэтаноламинные (ТЭА), полиэтиленполиаминные (ПЭПА) и диэтанолтриаминные (ДЭТА) композиции смешанных эфиров, изучено влияние их 20%-х растворов на CO_2 коррозию стали. Установлено, что растворы калиевой соли и комплекса ТЭА при концентрации 400 ppm обеспечивают защиту на 96,4 и 94,0%, соответственно.

Практическая ценность работы. Синтезированные эфиры, из которых были приготовлены композиции, применялись в качестве ингибиторов кислотной и сероводородной коррозии. Проверены нефтесобирающие свойства приготовленных композиций.

Личное участие автора. В диссертационной работе, представленные научно-исследовательские данные получены самим соискателем. Автор самостоятельно провел обобщение полученных результатов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной

работы представлены на нижеследующих конференциях:

Республиканская научная конференция, посвящённая 90-летию БГУ (2009 г); Республиканская научная конференция, посвящённая 95-летию профессора А.А.Вердизаде (2009 г); Научная конференция, посвящённая 90-летию АГНА (2010 г); XXIII Международная научно-техническая конференция «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (Минск, 2010 г); XV Республиканская научная конференция докторантов и молодых учёных (2011); Республиканская научная конференция, посвящённая 100-летию юбилею академика А.М.Кулиева (2012); VII Бакинская международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии (2012г); 26-si Ulusal Kimya Kongresi (Турция, г. Мугла, 2013); XVII Республиканская научная конференция докторантов и молодых учёных (2013); Научная конференция, посвящённая 90-летию юбилею лидера Гейдара Алиева. АГНА (2013 г); Научная конференция, посвящённая 105-летию академика М.Ф.Нагиева (2013)

Объем диссертации. Работа изложена на 141 страницах компьютерного текста, состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка литературы и приложения. Включает 19 таблиц, 22 рисунка, 174 библиографических ссылок.

Достоверность результатов. Полученные результаты подтверждены с помощью современных методов (^1H ЯМР- ^{13}C ЯМР, УФ-спектроскопия, измерение электрической проводимости, кинетики CO_2 коррозии и др.), которые вполне достоверны.

Во введении обоснована актуальность темы, показана цель работы, представлена научная новизна.

Первая глава включает обзор научной литературы, посвящённый природным нефтяным кислотам, их составу, способам выделения их из нефтяных дистиллятов, синтезу смешанных эфиров на основе нефтяных кислот, проведены обобщения и разработана теоретическая база для проведения исследовательских работ.

Во второй главе содержатся результаты синтеза сложных эфиров ацетиленового ряда природных нефтяных кислот.

В третьей главе обсуждаются результаты, посвящённые исследованию реакций синтеза виниловых эфиров природных нефтяных кислот и исследованию свойств полученных эфиров. Обсуждаются результаты диенового синтеза на основе непредельных эфиров природных нефтяных кислот и циклопентадиена и синтеза

эфиров норборненового ряда.

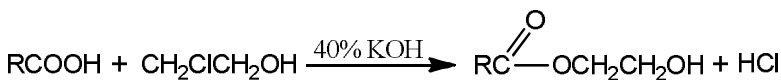
В четвёртой главе приведены условия проведения реакций нитрования и сульфатирования непредельных эфиров природных нефтяных кислот, результаты по исследованию растворов производных солей и комплексов в качестве ингибиторов CO_2 и H_2S коррозии стали. Обсуждены также результаты нефтесобирающих свойств приготовленных растворов. Для установления механизма защиты от сероводородной коррозии в присутствии ингибиторов проведены испытания со стальными образцами (сталь марки Ст3). На ALPHA FURE спектрометре были сняты ИК- спектры, выяснен характер взаимосвязи между молекулами ингибитора и поверхностью металла. Обсуждение полученных результатов даётся в четвёртой главе.

Опубликованные труды по диссертационной работе. По результатам диссертационной работы опубликованы 23 научных труда, из них 11 статей и 10 тезисов докладов, получен 1 патент и издана 1 книга.

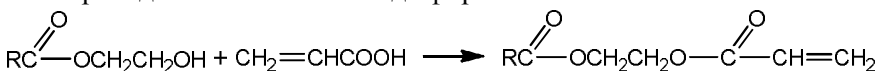
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Была проведена прямая этерификация нефтяных кислот с ацетиленовыми спиртами, такими как пропаргиловый, пропаргилоксэтиловый, 3,3-диметил-пропан-2-иновый, 3,3-диметил пропан-1-иноксиэтиловый, пропаргилоксипутиловый, 3,3-диметилпропан-1-иноксибутиловый, 1,4-бутиндиол в присутствии катализатора катионообменная смола КУ-2 в Н-форме с получением ацетиленовых эфиров.

Синтезирован виниловый эфир нефтяной кислоты. В качестве исходных соединений выбран моноэфир природной нефтяной кислоты (ПНК), который был получен взаимодействием нефтяных кислот с этилен-хлоргидрином. Этерификация ПНК с этиленхлоргидрином проводилась в присутствии 40 %-ного щелочного раствора при температуре 80-100 °С в течении 5-8 часов. При этом образуются два слоя: верхний – эфир, нижний – смесь воды и соли. Реакционную массу нейтрализовали и перегоняли под вакуумом при температуре 150-250°C/2 мм.рт.ст. Выход эфира составил 85-90 % мас. Реакция протекает по следующей схеме:

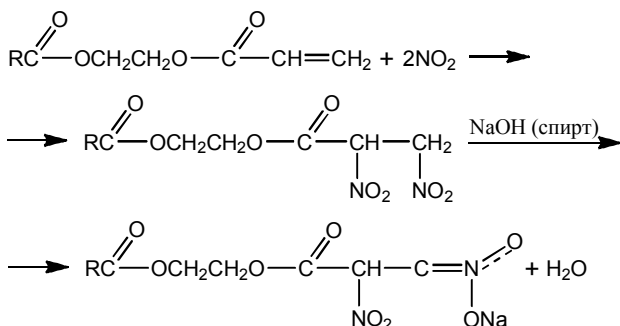


Реакцию полученного моноэфира с акриловой кислотой проводили при температуре 90 °С в течении 9-10 часов в присутствии ZnO и 2 % гидрохинона в среде растворителя – бензола по нижеприведённой схеме. Выход эфира 90%:



Реакционную массу нейтрализовали, промывали и отгоняли бензол. Эфир перегоняли под вакуумом. Показатели эфира следующие: $T_{\text{кип}}^{\circ}\text{C}=100-280/5$ мм.рт.ст.; $n_D^{20}=1,4750$.

Одним из важнейших продуктов нефтехимии являются продукты нитрования органических соединений по $-\text{C}=\text{C}-$ связи. Синтезированный эфир подвергали нитрованию. Нитрование проводилось при температуре 80 °С с участием инициатора NaNO_2 и азотной кислоты в течении 11 часов.



Были приготовлены 20%-е растворы солей и комплексов нитропродукта винилового эфира нефтяной кислоты в 50%-ом водном растворе изопропилового спирта.

Влияние солей и комплексов нитропроизводных на кинетику CO_2 коррозии стали

Углекислотная коррозия, как самостоятельный раздел коррозионной науки, выделилась сравнительно недавно. Поэтому и ассортимент ингибиторов для торможения этого вида поражения металлов сравнительно невелик, в том числе и применительно к условиям нефтеперерабатывающей и нефтегазовой промышленности. По этой причине в настоящее время идут интенсивные

исследования в области синтеза ингибиторов CO_2 коррозии.

В проводимых исследованиях использована стандартная методика по изучению кинетики CO_2 коррозии в 1%-ном водном растворе NaCl , насыщенном CO_2 . Для исследования кинетики процесса CO_2 коррозии применяется прибор ACMGL. Процесс проводился при температуре 50°C с участием электрода из малоуглеродистой стали С1018. При испытании в течении 20 часов измеряется ток коррозии, потеря металла и автоматически рассчитывается скорость коррозии (мм/год) каждые 15 минут.

Нами приготовлены растворы солей и комплексов синтезированных нитропроизводных. Исследовано влияние растворов этих соединений на кинетику коррозионного процесса по известной методике. Была изучена кинетика скорости коррозии стальных образцов в присутствии нижеприведённых синтезированных соединений: 1. Раствор Na-ой соли нитропродукта смешанного эфира этиленгликоля с нефтяными и виниловыми кислотами в изопропиловом спирте; 2. Раствор K-ой соли нитропродукта смешанного эфира этиленгликоля с нефтяными и виниловыми кислотами в изопропиловом спирте; 3. Раствор МЭА комплекса нитропродукта смешанного эфира этиленгликоля с нефтяными и виниловыми кислотами в изопропиловом спирте; 4. Раствор ДЭА комплекса нитропродукта смешанного эфира этиленгликоля с нефтяными и виниловыми кислотами в изопропиловом спирте.

На рисунках 1-4 показано влияние 50%-ных водных растворов

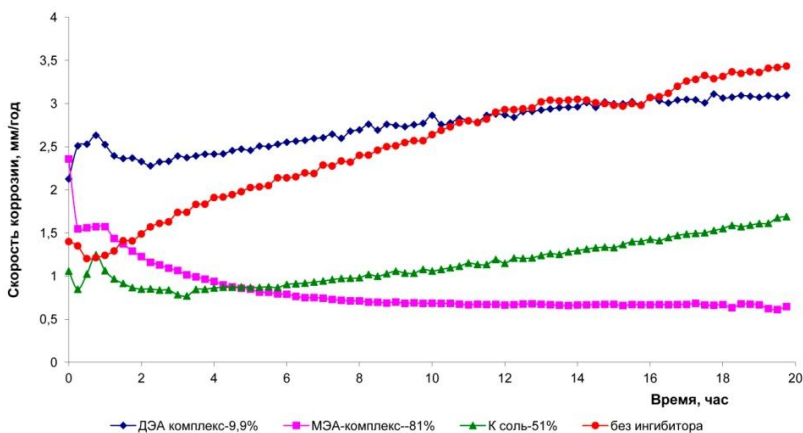


Рис. 1 Влияние 20%-ного раствора калиевой соли, моноэтаноламин и диэтаноламинного комплекса нитропродукта нефтяной кислоты на кинетику

CO₂ коррозии в 1%-ом водном растворе NaCl, насыщенном CO₂

Раствор добавлен в количестве 100 ppm

солей и комплексов нитропродукта нефтяной кислоты в изопропиловом спирте на кинетику CO₂ коррозии в 1 % водном растворе NaCl, насыщенном CO₂.

Как видно из рисунков 1 и 2 высший показатель ингибирования на кинетику CO₂ коррозии в 1 % водном растворе NaCl, насыщенном CO₂ наблюдается в случае калиевой соли (100 ppm – 51%, 200 ppm – 91%). Самый низкий показатель был выявлен у ДЭА комплекса, который для повышения эффекта влияния на кинетику CO₂ коррозии был заменён натриевой солью. Остальные 2 опыта проводились с использованием калиевой и натриевой соли и МЭА комплекса.

Отметим, что с увеличением этанольных групп, связанных с азотом в этаноламинах эффект защиты комплекса уменьшается. Это связано с пространственным фактором. В случае, когда вокруг атома азота расположено много органических радикалов, входящий в состав комплекса атом азота не может хорошо связываться с поверхностью металла.

С другой стороны, наличие большого количества этих радикалов мешает плотному расположению молекул комплекса на поверхности металла (пространственное затруднение). Поэтому, по сравнению с комплексами моноэтаноламина комплексы ди-, и триэтаноламина обладают меньшим эффектом защиты. Как видно из рис.1. при концентрации 100 ppm. комплекса моноэтаноламина, обеспечивающего 81 % защиты, комплекс диэтаноламина обеспечивает защиту всего на 9,9 %. С другой стороны, из этого рисунка видно, что комплекс моноэтаноламина по сравнению с К-солью обладает высоким эффектом защиты. Из-за низких показателей МЭА комплекс был заменён на Na соль.

Как видно из рисунка 1, при повышении концентрации ингибитора эффект защиты меняется. Защитная способность меняется по нижеследующему порядку:

Моноэтаноламинный комплекс > калиевая соль > диэтаноламинный комплекс.

Эффект защиты при концентрации 200 ppm составляет соответственно 91, 86 и 56 %. Как видно из рис. 2, при использовании калиевой соли наблюдается максимальная защита от CO₂ коррозии в 1 % водном растворе NaCl, чем натриевая соль и МЭА комплекс.

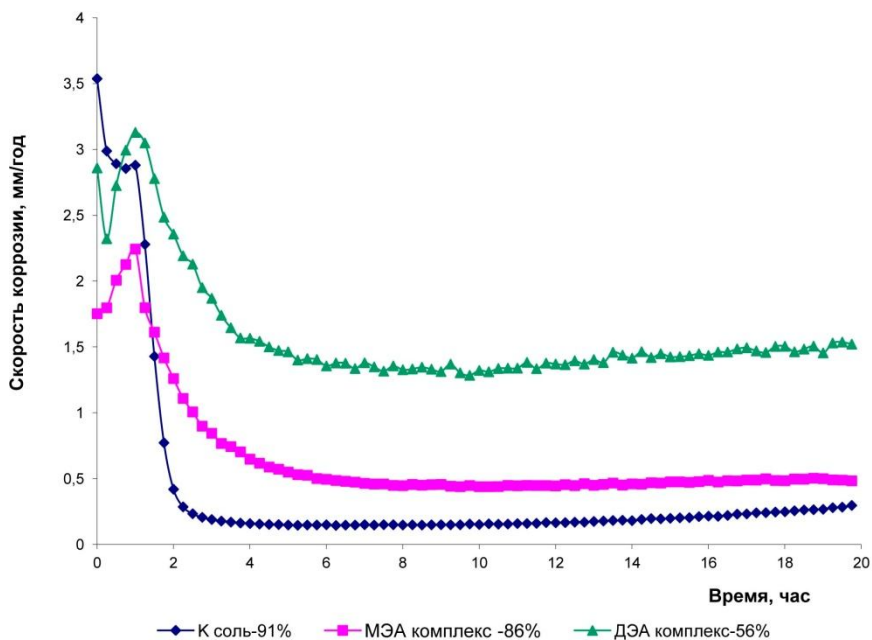


Рис. 2 Влияние 20%-ного раствора калиевой соли, моноэтаноламин и диэтаноламинных комплексов нитропродукта нефтяной кислоты на кинетику CO_2 коррозии в 1%-ом водном растворе NaCl , насыщенном CO_2 . Раствор добавлен в количестве 200 ppm.

В случае, когда соли и комплексы берутся в количестве 300 ppm, эффект защиты приблизительно выравнивается и достигается 94,9 – 98,9 %.

Одновременно была изучена скорость коррозии стали С 1018 без добавления ингибиторов, которая составляет 3,43 мм/год. Среди растворов солей и комплексов более эффективными являются МЭА комплекс и калиевая соль, так как при концентрации, равной 300 ppm степень защиты составляет 98,9 и 98,3%. Степень защиты уменьшается в следующей последовательности:

Моноэтаноламинный комплекс → калиевая соль → натриевая соль

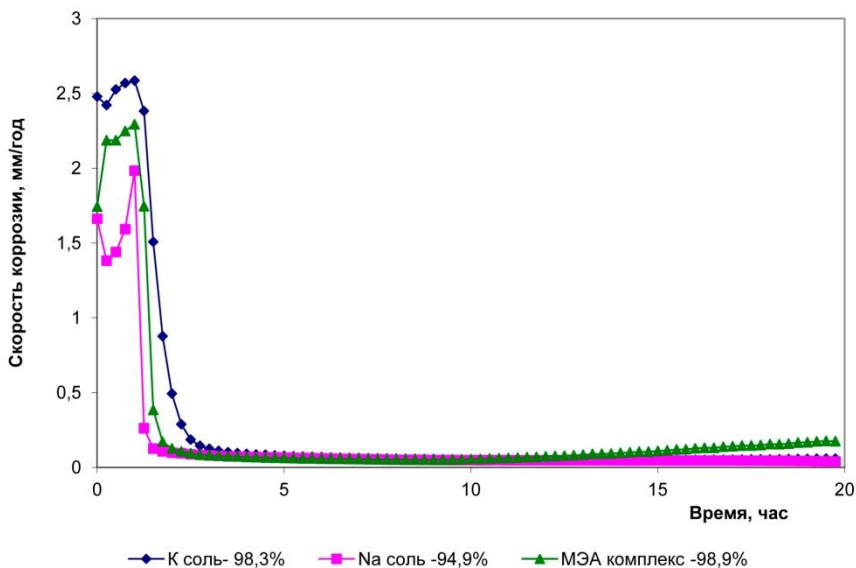


Рис. 3 Влияние 20%-ного раствора натриевой, калиевой солей и моноэтаноламинного комплекса нитропродукта нефтяной кислоты на кинетику CO_2 коррозии в 1%-ом водном растворе NaCl, насыщенном CO_2 . Раствор добавлен в количестве 300 ppm.

Таблица 1
Влияние солей и комплексов на кинетику коррозионного процесса в среде 1%-го водного раствора NaCl, насыщенного CO_2

| Кодовые номера растворов | Ток коррозии мА/с | Скорость коррозии, мм/год | Потеря металла, % | Степень покрываемости поверхности, θ | Степень защиты, z, % |
|--------------------------|-------------------|---------------------------|-------------------|---|----------------------|
| A-1(Na) | 0,005019 | 0,058169 | 0,000587 | 0,983 | 98,3 |
| A-2(K) | 0,015066 | 0,17461 | 0,000519 | 0,949 | 94,9 |
| A-3(МЭА) | 0,00415 | 0,039 | 0,000183 | 0,989 | 98,9 |
| A-4(ДЭА) | 0,131282 | 1,5215 | 0,003669 | 0,56 | 56,0 |

Как видно из таблицы 1, в том случае, когда в коррозионной среде ток коррозии мал, степень защиты высока. При применении натриевой и калиевой солей и диэтаноламинного комплекса в качестве ингибитора ток коррозии выше в 1,21 и 3,63 раз.

Таким образом, проведенные исследования показали, что натриевые и калиевые соли, добавленные при концентрации 300 ppm обеспечивают высокую степень защиты, а моноэтаноламинный комплекс, добавленный в той же концентрации обеспечивает

наивысшую эффективность защиты от коррозии. По результатам проведённых исследований эти соединения могут быть предложены в качестве ингибиторов CO_2 коррозии.

Исследования нефтесобирающих свойств растворов солей и комплексов синтезированных нитропроизводных

Для нефтесобирающих составов требуются поверхностно-активные вещества (ПАВ). Синтезированные нами соединения являются анионоактивными ПАВ.

Были изучены нефтесобирающие свойства приготовленных соединений. Эксперименты были проведены на пресной и морской водах и использована нефть Балаханского месторождения. В чашку Петри наливали 40 мл обычной воды, 2 г Балаханской нефти и добавили 0,2 г соли (или комплекса). Опыты проводились при температуре 29°C . Значения снимались сразу после добавления солей (или комплексов), через 1,5 и 20 часов. Полученные результаты показаны в таблице 2.

Таблица 2

Результаты определения нефтесобирающих свойств солей и комплексов нитропроизводных

| Наименование | Пресная вода (мм) | Морская вода (мм) |
|-----------------|-------------------|-------------------|
| 1. Na-соль | 4,7 | 4,9 |
| 2. К-соль | 5,8 | 5,4 |
| 3. МЭА комплекс | 4,6 | 5,0 |
| Через 1,5 часа | | |
| 1. Na-соль | 4,0 | 4,8 |
| 2. К-соль | 4,5 | 4,6 |
| 3. МЭА комплекс | 4,3 | 5,4 |
| Через 2 часа | | |
| 1. Na-соль | 4,8 | 5,0 |
| 2. К-соль | 5,7 | 5,6 |
| 3. МЭА комплекс | 4,7 | 5,2 |
| Через 20 часов | | |
| 1. Na-соль | 4,0 | 4,8 |
| 2. К-соль | 4,5 | 4,6 |
| 3. МЭА комплекс | 4,3 | 5,1 |

В таблице 3 даны степени очистки поверхности воды от нефти солями и комплексами, приготовленными на основе нитропроизводных синтезированных эфиров.

Таблица 3

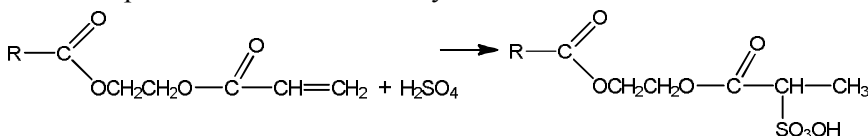
Степень очистки поверхности воды от нефти нитропроизводными солей и комплексов

| Названия растворов | Степень очистки пресной воды, % | Степень очистки морской воды, % |
|---------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Сразу после добавления реагентов | | |
| Раствор Na-соли | 78,0 | 76,0 |
| Раствор K-соли | 66,0 | 71,0 |
| Раствор моноэтаноламинного комплекса | 79,0 | 75,0 |
| Через 1,5 часа | | |
| Раствор Na-соли | 84,0 | 77,0 |
| Раствор K-соли | 80,0 | 79,0 |
| Раствор моноэтаноламинного комплекса | 82,0 | 71,0 |
| Через 2 часа | | |
| Раствор Na-соли | 77,0 | 75,0 |
| Раствор K-соли | 67,51 | 69,0 |
| Раствор моноэтаноламинного комплекса | 78,0 | 73,0 |
| Через 20 часов | | |
| Раствор Na-соли | 84,0 | 77,0 |
| Раствор K-соли | 80,0 | 79,0 |
| Раствор моноэтанол-аминного комплекса | 82,0 | 74,0 |

Как видно из таблицы 3, растворы синтезированных солей и комплексов могут в достаточном количестве собирать нефть с поверхности как пресной, так и морской вод и обеспечивают высокий процент очистки водной поверхности.

Получение сульфатопроизводных непредельных эфиров природных нефтяных кислот

Полученный эфир подвергали реакции сульфатирования. Реакция проводилась по нижеследующей схеме:



Были приготовлены 20%-е растворы солей и комплексов сульфопродукта винилового эфира нефтяной кислоты в 70%-ом водном растворе изопропилового спирта. Из сульфатопроизводных непредельных эфиров были получены Na-, K-соли, ТЭТА, ПЭПА и ДЭТА комплексы. Исследовано влияние растворов этих соединений

на кинетику коррозионного процесса в CO_2 насыщенной среде.

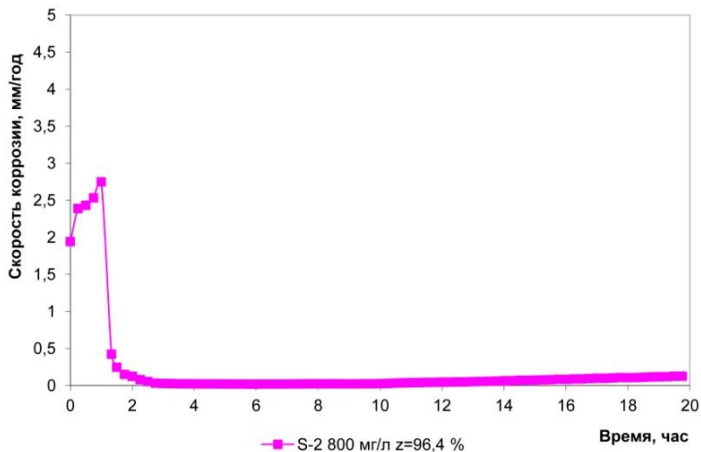


Рис. 4. Влияние 20%-ного раствора калиевой соли нефтяной кислоты на кинетику CO_2 коррозии в 1%-ом водном растворе NaCl , насыщенном CO_2
 Раствор добавлен в количестве 800 ppm

Как видно из рис. 4, 20 %-ный раствор К-соли даёт защиту от CO_2 коррозии до 96,4 %.

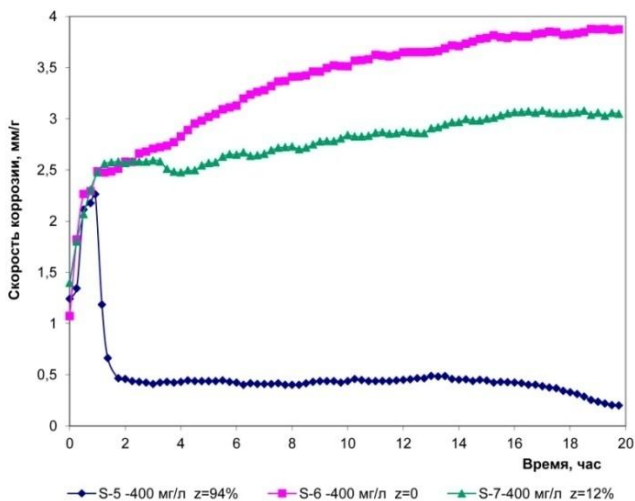


Рис. 5 Влияние 20%-ного раствора ТЭА, ПЭПА и ДЭТА комплексов сульфопродукта нефтяной кислоты на кинетику CO_2 коррозии в 1%-ом водном растворе NaCl , насыщенном CO_2
 (S-5- ТЭА, S-6 -ПЭПА, S-7 -ДЭТА)
 Раствор добавлен в количестве 400 ppm

Как видно из рис. 6, 20%-ный раствор сульфатопроизводного ТЭА при концентрации 400 ppm показывает 94 % эффект защиты. ПЭПА и ДЭТА комплексы коррозионную защиту не обеспечивают. В таблице 4 показано влияние солей и комплексов на кинетику коррозионного процесса в среде 1%-го водного раствора NaCl, насыщенного CO₂

Таблица 4

Влияние солей и комплексов на кинетику коррозионного процесса в среде 1%-го водного раствора NaCl

| Номера растворов | Ток коррозии | Скорость коррозии, мм/год | Потеря металла | Степень перекрытия поверхности, θ | Степень защиты, z, % |
|------------------|--------------|---------------------------|----------------|--|----------------------|
| S-1(Na) | 0,422618 | 4,8981 | 0,0097 | - | - |
| S-2(K) | 0,010762 | 0,1247 | 0,0007 | 0,964 | 96,4 |
| S-3(ДЭА) | 0,322766 | 3,7408 | 0,0071 | - | - |
| S-5(ТЭА) | 0,017122 | 0,1984 | 0,0012 | 0,940 | 94,0 |
| S-6(ПЭПА) | 0,336225 | 3,873 | 0,0077 | - | - |
| S-7(ДЭТА) | 0,262916 | 3,0472 | 0,0064 | 0,120 | 12,0 |

Как видно из данных рисунков и таблиц наилучший эффект на кинетику CO₂ коррозии в 1%-ом водном растворе NaCl оказывают раствор К-соли (96 %) и триэтаноламинный комплекс (94 %).

Показано, что эффект коррозионной защиты солей нитропроизводных и растворов их комплексов выше, чем у солей сульфатопроизводных и растворов их комплексов. В то время как, растворы калиевых солей нитропроизводных при концентрации 300 ppm обеспечивают коррозионную защиту на 98,3 %, растворы калиевых солей сульфатопроизводных на 96,4 %. Были изучены нефтесобирающие свойства солей и комплексов. В экспериментах была использована нефть Балаханского месторождения. Полученные результаты показаны в таблице 5.

Таблица 5

Нефтесобирающие свойства солей и комплексов нитропроизводных

| Наименование | Пресная вода (мм) | Морская вода (мм) |
|---------------------------------|-------------------|-------------------|
| Сразу после добавления реагента | | |
| 1 | 2 | 3 |
| 1. Na-соль | 6,7 | 4,4 |
| 2. К-соль | 7,3 | 6,6 |
| 3. ДЭА комплекс | 5,5 | 5,0 |
| 4. ТЭА комплекс | 7,2 | 5,7 |
| 5. ПЭПА комплекс | 5,8 | 6,0 |
| 6. ТЭТА комплекс | 6,3 | 5,8 |

Продолжение табл. 5

| 1 | 2 | 3 |
|------------------|-----|-----|
| Через 20 часов | | |
| 1. Na-соль | 8,0 | 5,4 |
| 2. K-соль | 9,0 | 6,6 |
| 3. ДЭА комплекс | 6,9 | 5,4 |
| 4. ТЭА комплекс | 8,2 | 6,8 |
| 5. ПЭПА комплекс | 7,0 | 7,2 |
| 6. ТЭТА комплекс | 7,8 | 6,8 |

В таблице 6 показаны нефтесобирающие свойства используемых солей и комплексов.

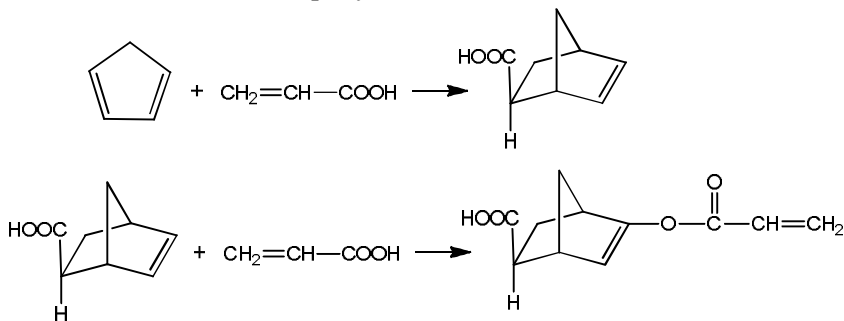
Таблица 6

Нефтесобирающие свойства солей и комплексов
сульфопроизводных

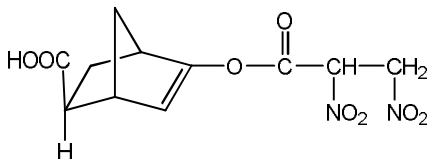
| Растворы | Степень очистки поверхности в пресной воде, % | Степень очистки поверхности в морской воде, % |
|---------------------------------|---|---|
| Сразу после добавления реагента | | |
| Раствор Na-соли | 55,57 | 80,64 |
| Раствор K-соли | 46,71 | 56,44 |
| Раствор ДЭА комплекса | 69,75 | 75,0 |
| Раствор ТЭА комплекса | 48,16 | 67,51 |
| Раствор ПЭПА комплекса | 66,36 | 64,0 |
| Раствор ТЭТА комплекса | 60,31 | 66,36 |
| Через 20 часов | | |
| Раствор Na-соли | 36,0 | 70,84 |
| Раствор K-соли | 19,0 | 56,44 |
| Раствор ДЭА комплекса | 52,39 | 70,84 |
| Раствор ТЭА комплекса | 32,76 | 3,76 |
| Раствор ПЭПА комплекса | 51,0 | 8,16 |
| Раствор ТЭТА комплекса | 39,66 | 53,76 |

Синтез нитропроизводных 5-карбоксилбицикло(2,2,1)2-гептилакрилата и применение их в качестве ингибитора H₂S коррозии

На основе циклопентадиена (ЦПД) и акриловой кислоты по известной методике синтезирован 5-карбоксилбицикло-(2,2,1)2-гептилакрилат, содержащий в молекуле как кислотную так и эфирную группы. С целью нахождения оптимальных условий синтеза было изучено влияние различных факторов. При найденных оптимальных условиях: соотношение циклопентадиен и акриловая кислота 1:4 моль, продолжительность реакции 3 часа, температура 170⁰С, выход целевого продукта составляет 90,5%.



При синтезе эфиров, с целью предотвращения процесса полимеризации акриловых кислот и полученных продуктов, в качестве ингибитора был использован гидрохинон в количестве 0,1% масс. в расчёте на кислоту. Полученное соединение нитровали в смешанном потоке NO₂ и азота и получили следующее нитросоединение:



Были приготовлены композиции нитропродукт:ундециламин в мольном соотношении 1:1 в водном растворе изопропилового спирта (ИПС). Исследовано влияние этих растворов на H₂S коррозию. Проведённые эксперименты показали, что наилучшие показатели у композиции – нитропродукт + ундециламин, в 30%-ом водном растворе ИПС. Защита от H₂S коррозии достигает 99,2 %, что даёт возможность рекомендовать этот продукт в качестве ингибитора H₂S коррозии.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы непредельные эфиры ацетиленового ряда природных нефтяных кислот. Выяснено, что температура замерзания синтезированных эфиров ацетиленового ряда меняется в пределах минус 33 °С минус 61 °С и самая низкая температура замерзания присуща пропионовому эфиру природных нефтяных кислот. Реакция проводилась при температуре 80-90 °С, соотношение RCOOH; непредельный спирт 1:1,3 моль, катализатор КУ-2, время реакции 6-16 часов.

2. Проведён диеновый синтез виниловых эфиров природных нефтяных кислот с циклопентадиеном и были синтезированы эфиры норборненового ряда. Выяснено, что при проведении реакции при температуре 160-170 °С, времени 8 ч и мольном соотношении вступающих в реакцию компонентов, 1:1 выход аддуктов составляет 65-75%.

3. Впервые синтезированы нитропроизводные виниловых эфиров природных нефтяных кислот, приготовлены растворимые в воде соли и комплексы полученных нитросоединений и исследованы их свойства в качестве ингибиторов кислотной коррозии. Выяснено, что K-, Na- соли и МЭА комплекс нитропроизводного раствора смешанного эфира этиленгликоля с природными нефтяными кислотами и виниловой кислотой при концентрации 300 ppm (20%-ный раствор в 50%-ном водном растворе изопропилового спирта) обеспечивает защиту от CO₂ коррозии в насыщенном водном растворе 1%-го раствора NaCl стали С1810, соответственно на 98,3%, 94,9 % и 98,9%.

4. Впервые исследована реакция сульфатирования смешанного эфира этиленгликоля с природными нефтяными кислотами и виниловой кислотой; синтезированы сульфатопроизводные солей и комплексов, растворимых в смеси изопропиловый спирт – вода; изучено их влияние на кинетику CO₂ коррозии. Выяснено, что 20 %-е растворы K-солей и триэтаноламинного комплекса обеспечивают защиту от CO₂ коррозии при концентрации 400 ppm соответственно на 96,4 % и 94 %.

5. Впервые методом ИК-спектроскопии был проведён ингибирующий эффект композиций на основе нитропроизводных непредельных эфиров природных нефтяных кислот с алкиламинами в сероводородной среде. Связь функциональных групп молекул

ингибитора с поверхностью была подтверждена спектральным анализом.

6. Установлено, что нитропроизводное 5-карбоксилбицикло (2,2,1)-гептилакрилата в композиции с ундециламином в мольном соотношении 1:2 образует синергетическую смесь, обладающую высокой степенью защиты стали от H_2S коррозии в 1%-ном водном растворе NaCl. Таким образом, при концентрации 25 и 150 мг/л ингибитор обеспечивает максимальную степень защиты - 96,0 и 99,2%. Показано, что с увеличением длины алкильного радикала алкиламина синергетический эффект резко повышается.

**Основное содержание диссертационной работы
опубликовано в ниже приведенных статьях и тезисах:**

1. Велиев М.Г., Шахмамедова А.Г. (А.Г.Алиева). Синтез и свойства некоторых сложных эфиров нефтяных нафтеновых кислот // Азербайджанский Химический журнал, 2009, №2, с. 194-197

2. Велиев М.Г., Шахмамедова А.Г. Синтез виниловых эфиров нефтяных нафтеновых и некоторых циклических карбоновых кислот / Bakı Dövlət Universitetinin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransı. 2009, s. 33-34

3. Велиев М.Г., Махаррамова Л.М., Ёлчиев А.Б., Шахмамедова А.Г. Тетрахлорбициклические сложные эфиры с карбонильными мостиками в качестве реагентов в аналитической химии / Professor A.Ə. Verdizadənin 95 illik yubileyinə həsr olunmuş «Üzvi reagentlər analitik kimyada» Respublika konfransı. 2009, s. 61-62

4. Велиев М.Г., Мустафаев С.А., Шахмамедова А.Г. Синтез и свойства некоторых эфиров нефтяных нафтеновых кислот / Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyasının 90 illiyinə həsr olunmuş elmi konfransı. 2010, s. 122-123

5. Велиев М.Г., Шахмамедова А.Г. Синтез виниловых эфиров нефтяных нафтеновых и некоторых индивидуальных циклических карбоновых кислот / XXIII Международная научно-техническая конференция «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии», Минск, 2010, с. 81

6. Шахмамедова А.Г. Синтез и свойства некоторых непредельных эфиров нефтяных нафтеновых кислот / Doktorantların və gənc tədqiqatçıların XV Respublika elmi konfransı. Bakı, 2011, s. 40-41

7. Велиев М.Г., Мустафаев С.А., Шахмамедова А.Г. Непредельные эфиры нафтеновых и циклических карбоновых кислот

// Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Минск «Беларуская наука», 2011, с. 290-297

8. Велиев М.Г., Мустафаев С.А., Шахмамедова А.Г. Кремнийсодержащие эфиры нефтяных и индивидуальных циклических карбоновых кислот и применение их в качестве присадок к маслам / Akademik Ə.M.Quliyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransı. 2012. s. 53

9. Велиев М.Г., Мустафаев С.А., Шахмамедова А.Г. Синтез и свойства сложных эфиров норборненового ряда / VIII Бакинская международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии. 2012. с. 164-165

10. Veliyev M.H., Mustafayev S.A., Shahmammadova A.G. Synthesis and properties of vinyl esters of cyclic carboxylic acids / 26-cı Ulusal Kimya kongresi. Turkiye, Muğla ş. 2013, s. 74

11. Шахмамедова А.Г. Синтез и свойства ацетиленовых эфиров нефтяных нафтеновых кислот / Doktorantların və gənc tədqiqatçıların XVII Respublika elmi konfransı. 2013, s. 32-34

12. Шахмамедова А.Г. Применение нафтенов натрия для смягчения высокожестких вод / Ulu Öndər Heydər Əliyevin 90-illik yubileyinə həsr olunmuş konfrans. ADNA. 2013, s. 65-67

13. Велиев М.Г., Мустафаев С.А., Шахмамедова А.Г. Виниловые эфиры нефтяных нафтеновых и индивидуальных циклических карбоновых кислот: синтез и свойства / Akademik M.F. Nağıyevin 105 illiyinə həsr olunmuş elmi konfrans. 2013, s.126-127

14. Yolçiyev A.B., Vəliyev M.H., Mustafayev S.Ə., Məmmədova N.Ə., Şahməmmədova A.G. Neft naften, tsikloheksan və benzoı turşularının efirlərinin xloroformlu məhlullarının vasitəsilə sənaye boya maddələrinin ekstraksiyasının tədqiqi // Kimya Problemləri Jurnalı. 2013, №4, s. 461-468

15. Велиев М.Г., Мустафаев С.А., Шахмамедова А.Г., Ниязова Н.К., Мамедова Н.А. Синтез и изучение антимикробной активности предельных и непредельных эфиров нефтяных нафтеновых и циклогексанкарбоновых кислот // Азербайджанский Химический журнал, 2014, №2, с. 49-54

16. Юсубов Ф.В., Велиев М.Г., Мустафаев С.А., Шахмамедова А.Г. Определение оптимальных параметров технологии получения виниловых эфиров перевинолизацией нефтяных нафтеновых и индивидуальных циклических монокарбоновых кислот // Azərbaycan Ali Texniki Məktəblərinin Xəbərləri. 2014, №2, s. 33-38

17. Аббасов В.М., Шахмамедова А.Г., Мустафаев С.А., Рзаева Н.Ш., Мамедова Н.А., Казымова С.З., Талыбов А.Г. Синтез непредельных эфиров природных нефтяных кислот // Нефтепереработка и Нефтехимия, №7, 2014, с. 30-33

18. Аббасов В.М., Мамедова Н.А., Шахмамедова А.Г. Получение, изучение свойств сложных эфиров нефтяных кислот ацетиленового ряда и применение их в качестве ингибиторов кислотной коррозии // Материалы Республиканской Научно-Практической Конференции, посвящённой 100 летию Академика С.Д. Мехтиева. 2014, с. 226-230

19. Шахмамедова А.Г. Получения виниловых эфиров и применение их в качестве ингибиторов кислотной коррозии // Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 92-ci ildönümünə həsr olunmuş Müasir Biologiya və Kimyanın Aktual Problemləri Elmi-Praktiki Konfrans. 2015, s. 124-127

20. Аббасов В.М., Зейналов Э.Б., Велиев М.Г., Мустафаев С.А., Мамедова Н.А., Эфендиева Л.М., Шахмамедова А.Г. Природные нефтяные кислоты и производные на их основе: происхождение, структура и свойства, синтетические и прикладные аспекты. Баку – Элм, 2014, 231 с.

21. Аббасов В.М., Мамедова Н.А., Шахмамедова А.Г., Ахмедова С.З., Рзаева Н.Ш., Керимов П.Н., Талыбов А.Г. Синтез аллилового и пропаргилового эфира природных нефтяных кислот в присутствии ионной жидкости в качестве катализатора // Мир Нефтепродуктов. 2015, №8, с. 26-31

22. Аббасов В.М., Мамедова Н.А., Шахмамедова А.Г., Мурсалов Н.И., Рзаева Н.Ш. Синтез и изучение влияния ингибирующих свойств солей и комплексов нитропроизводных смешанных эфиров этиленгликоля с нефтяными и виниловыми кислотами на кинетику CO_2 коррозии стали // Процессы Нефтехимии и Нефтепереработки, 2015 №3(63) Т.16 с. 244-248

23. Мустафаев С.А., Мамедова Н.А., Шахмамедова А.Г. Способ получения сложных эфиров нефтяных нафтенных кислот. Патент. № а 2015 0008, 2015.

Aidə Gülağa qızı Şahməmmədova

Təbii neft turşuları əsasında vinil və asetilen sırası efirlərinin sintezi və xassələrinin tədqiqi

XÜLASƏ

İlk dəfə olaraq təbii neft turşularının və vinil turşusunun etilen qlikol ilə qarışıq mürəkkəb efirinin nitrolaşma və sulfolaşma reaksiyaları aparılıb, alınan nitro- və sulfat törəmələrinin su-spirtdə məhlulunda həll olan duzları və kompleksləri sintez olunmuşdur. Bu maddələrin poladın üzərində CO₂-nin korroziyasının kinetikasına və H₂S-in korroziyasına təsiri tədqiq olunmuşdur. Yüksək səmərəliliyə malik inhibitor xassəli tərkiblərin yaradılması imkanı aşkar olunmuşdur.

Müəyyən edilmişdir ki, sintez olunmuş maddələrin bəzi məhlulları su səthindən neft yığıcı və köpükəmələgətirici xassələrə də malikdir. Bu nəticələr təbii neft turşuları və ümumiyyətlə üzvi turşuların doymamış efirləri əsasında yeni birləşmələrin sintezi üçün nəzəri əsas ola bilər. Dissertasiya işinin nəticələri çoxlu sayda məqalələrdə və konfrans materiallarında öz əksini tapmışdır.

Sintez olunmuş asetilen sırası doymamış efirlərin donma temperaturları mənfi 33-dən mənfi 61 °C-ə qədər dəyişir və ən aşağı donma temperaturu təbii neft turşularının propin efirinə məxsus olduğu müəyyən edilmişdir.

Təbii neft turşularının asetilen sırası mürəkkəb efirləri sintez olunmuş, fiziki-kimyəvi xassələri tədqiq edilmişdir. Təbii neft turşularını KY-2 və H₂SO₄ iştirakı ilə doymamış spirtlərlə efirləşdirdikdə efirin çıxımının uyğun olaraq 80-85% və 75-85% təşkil etdiyi məlum olmuşdur.

Təbii neft turşularının vinil efirlərinin tsiklopentadien ilə dien sintezi aparılmış və norbornen efirləri sintez olunmuşdur.

Tədqiqat zamanı ən müasir üsullardan istifadə olunması nəticələrin dürüstlüyünü təmin etmişdir.

Aida Gulaga qizi Shahmammadova

**Synthesis and research of the properties of acetylene and vinyl esters
on base of natural oil acids**

SUMMARY

At the first time the nitration and sulfation reaction of mixed esters of oil and vinyl acids with ethyl glycol have been conducted. On base of received nitro and sulphate derivatives a salts, dissolved in alcohol water solution and complexes have been received. Influence of these compounds have been investigated on kinetic corrosion of CO₂ on the steel and corrosion of H₂S. A high efficiency of inhibitor properties of these compounds have been defriend.

Also it have been determined that some of synthesized compounds process by oil collecting and foaming properties. These results may be a theoretical base for synthesis of the new compounds on base of unsaturated esters of natural oil acids and in common of organic acids. Results of dissertation work have been presented in large amount of articles and conference materials.

Sodification temperature of synthesized esters of acetylene series change from minus 33 up to minis 61 °C and it have been determined that a propine ester of natural oil temperature posses the most low sodification temperature.

Esters of acetylene series of natural oil acids have been synthesized and its physical-chemical properties have been researched. By reaction esterification of natural oil acids by unsaturated alcohol in presence of KY-2 and H₂SO₄ catalyts it have been determined that yield of ester make up correspondingly 80-85% and 75-85%.

Diensynthesis of vinyl esters of natural oil acids with cyclopentadien have been conducted and norbornen esters have been synthesized.

Reliability of results have been ensured by use of modern analysis methods.

AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
akademik Y.H. MƏMMƏDƏLİYEV adına NEFT-KİMYA
PROSESLƏRİ İNSTİTUTU

Əlyazma hüququnda

AİDƏ GÜLAĞA QIZI ŞAHMƏMMƏDOVA

TƏBİİ NEFT TURŞULARI ƏSASINDA VİNİL VƏ
ASETİLEN SİRASI EFİRLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ
XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI

İxtisas: 2314.01 -“Neft kimyası”

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

A V T O R E F E R A T I

Bakı - 2016