

AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
AKADEMIK Y.H.MƏMMƏDƏLİYEV ADINA NEFT-KİMYA
PROSESLƏRİ İNSTİTUTU

Əlyazması hüququnda

Əhməd Həmdi Tantavi Abdel-Monam

ALİ ALİFATİK MONOKARBON TURŞULARI VƏ AMİNLƏR
ƏSASINDA YENİ SƏTHİ-AKTİV MADDƏLƏRİN ALINMASI
VƏ XASSƏLƏRİ

İxtisas: 23 14.01– Neft kimyası

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı-2013

Dissertasiya AMEA akad. Y.H.Məmmədöliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər:

kimya elmləri doktoru,
professor **Z.H. ƏSƏDOV**

Elmi məsləhətçi:

AMEA-nın müxbir üzvü,
kimya elmləri doktoru,
professor **A.H. ƏZİZOV**

Rəsmi opponətlər:

texnika elmləri doktoru,
professor **L.İ. ƏLİYEVƏ**

kimya elmləri doktoru
N.A. ZEYNALOV

Aparıcı təşkilat:

AMEA Aşqarlar Kimyası İnstitutu
“Transmissiya və sənaye yağlarına aşqar
və aşqar kompozisiyaları” laboratoriyası

Müdafə «**21**» iyun 2013-cü il saat **10⁰⁰**-da Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunda D 01.031 Dissertasiya Şurasında olacaqdır.

Ünvan: AZ 1025, Bakı ş., Xocalı pr., 30

E-mail: azmea_nkpi@box.az; anipc@dcacs.science.az.

Dissertasiya ilə AMEA Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat paylanmışdır « 17 » **may** 2013-cü il

D 01.031 Dissertasiya Şurasının

elmi katibi, k.e.d., prof.



M.C. İbrahimova

İŞİN ÜMÜMİ XARAKTERİSTİKASI

Problemin aktuallığı. Hazırda dünyanın bir çox ölkələrinin üzləşdiyi əsas ekoloji problemlərdən biri su hövzələrinin neft və neft məhsulları ilə çirklənməsidir. Neftin tankerlər və neft kəmərləri ilə daşınması zamanı qəza nəticəsində xam neftin böyük miqdarı hidrosferə daxil olur. Su səthindəki qalın neft təbəqəsini mexaniki vasitələrlə aradan qaldırdıqdan sonra nazik neft təbəqəsi qalır ki, bu da su-hava sərhədində həmişə ciddi problemlər (əsasən qaz və enerji mübadiləsində) yaradır. Belə nazik neft təbəqələrini yalnız neftiyyəci və neftdispersləyici reagentlərin köməyi ilə kolloid-kimyəvi metodlardan istifadə edərək ləğv etmək olar. Neftiyyəci reagentlərin köməyi ilə neft bir ləkə şəklində salınır ki, o, mexaniki yolla kənarlaşdırıla və yenidən istifadə edilə bilər (məsələn, enerji istehsalı üçün). Neftdispersləyici reagentlər neft təbəqəsini emulsiya halına salır və sonradan bu neft kimyəvi və biokimyəvi təsirlərə məruz qalaraq destruksiyaya uğrayır.

Əvvəllər AMEA NKPI-nin "Səthi-aktiv reagentlər və preparatlar" laboratoriyasında tərkibində azot saxlayan hidrofob və hidrofil qrupları olan bəzi səthi-aktiv maddələr (SAM) neftiyyəci və neftdispersləyici reagent kimi sintez olunmuşdur. Lakin ali monokarbon turşuları və aminlər əsasında ammonium komplekslərinin sistemli sintezi və SAM kimi hərtərəfli elmi tədqiqatı həyata keçirilməyib. Bu baxımdan ali alifatik monokarbon turşuları və azot-tərkibli birləşmələr əsasında bir sıra komplekslərin, o cümlədən tərkibində sərbəst amin qrupu, oksipropil, xloroksipropil fraqmentləri olan komplekslərin sintezi, onların fiziki-kimyəvi göstəricilərinin və səthi aktivlik parametrlərinin müəyyən edilməsi, neftiyyəmə və neftdispersləmə xassələrinin ətraflı şəkildə öyrənilməsi böyük maraq doğurur. Eyni zamanda neftiyyəmə və neftdispersləmə qabiliyyətinə suyun mineralaşma dərəcəsi, neft təbəqəsinin qalınlığı, reagentin dozası, neftin "qocalması" kimi amillərin təsiri də aydınlaşdırılmalıdır. Sintez edilmiş bəzi səthi-aktiv birləşmələrin alınmasının kinetik və dinamik qanunauyğunluqlarının tədqiqatı, onların bəzi digər tətbiq yönümlü xassələrinin araşdırılması da diqqət mərkəzində olmalıdır.

İşin əsas məqsədi ali alifatik monokarbon turşularının aminlərlə komplekslərinin sistemli şəkildə sintezi, onlardan bəzilərinin (xlor)oksipropilləşdirilmə yolu ilə modifikasiyası, alınan SAM-ların əsas fiziki-kimyəvi göstəricilərinin, o cümlədən səthi aktivlik parametrlərinin təyin edilməsi, həmçinin neftiyyəmə və neftdispersləmə xassələrinin müfəssəl tədqiq olunmasıdır.

Elmi yenilik

1. Ali monokarbon turşuları və azotlu birləşmələr əsasında sistemli şəkildə yeni səthi-aktiv komplekslər sintez edilmişdir.
2. Alınmış bəzi komplekslərin propilen oksidi (PO) və epixlorhidrinlə qarşılıqlı təsirindən onların bir sıra oksipropil və xloroksipropil törəmələrinin sintezi həyata keçirilmişdir.
3. Sintez edilmiş komplekslərin və oksipropilatların quruluşları FTIQ, C^{13} və 1H -NMR spektrləri ilə təsdiq edilmişdir.

4. Alınmış birləşmələrin bəzi fiziki-kimyəvi göstəriciləri, o cümlədən həllolma qabiliyyəti, turşu və amin ədədləri, kinematik özlülüyü, xüsusi elektrik keçiriciliyi təyin edilmişdir.
5. Əldə edilmiş komplekslərin səthi-aktiv xassələri stalaqmetrik üsul ilə tədqiq edilmişdir. Səthi-aktiv xassələrə xas olan bəzi parametrlər, o cümlədən kritik misellaəmələgətirmə qabiliyyəti (KMQ), səth təzyiqi və ya effektivlik (Π), maksimal adsorbsiya (Γ_{maks}), səmərəlilik (pC^{30}) və 1 molekula düşən minimum səth sahəsi (A_{min}), misellaəmələgəlmə (ΔG_{mis}^0) və adsorbsiya (ΔG_{ads}^0) proseslərində sərbəst enerji dəyişikləri hesablanmışdır.
6. Sintez olunmuş oksipropil törəmələrinin müxtəlif sularda (distillə, içməli və dəniz suları) quru halda və 5%-li məhlul kimi güclü neftiyyəmə və neftdispersləmə qabiliyyətinə malik olduğu aşkar edilmişdir.
7. Sintez olunmuş bir neçə kompleksin poladın korroziyasına qarşı güclü inhibitorluq qabiliyyəti müəyyən olunmuşdur.
8. Olein turşusu və dietilamin (DEtA) əsasında gedən reaksiyanın dinamikası öyrənilmiş, bu reaksiyanın ilkin vaxtda çox sürətlə getdiyi aşkar olunmuşdur.
9. Palmitin turşusunun monoetanolaminlə kompleksinin (PMEA) oksipropilləşmə reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqları aydınlaşdırılmış və əsas kinetik parametrləri təyin edilmişdir.

Praktiki əhəmiyyəti. Sintez olunmuş komplekslər çox yaxşı səthi-aktiv xassələrə malik olmaqla su səthindən ekoloji təhlükə daşıyan nazik neft təbəqələrini kənar etmək üçün neftiyyəci və neftdispersləyici reagent kimi istifadə edilə bilər. Komplekslərin bir neçəsi həmçinin korroziya inhibitoru kimi uğurlu laboratoriya sınaqlarından keçmişdir.

Nəsr olunmuş əsərləri. Dissertasiya işinin nəticələri İngiltərənin "Chemistry" jurnalında (bir məqalə), Yaponiyanın "Journal of Oleo Science" (bir məqalə), "Neft-kimya və neft emalı" jurnalında (Azərbaycan) (iki məqalə), Azərb. Texn. Universiteti - Fundamental Elmlər (Azərbaycan) jurnalında (bir məqalə), "Caspian Journal of Applied Sciences Research" (Malayziya) (bir məqalə), Əl-Əzhər Universitetinin Mühəndislik Jurnalında (bir məqalə) (Qahirə, 2012) və Sumqayıt Dövlət Universitetinin 50 illik yubileyinə həsr olunmuş "Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemləri" beynəlxalq konfransının materiallarında (bir məqalə) dərc olunmuşdur.

İşin aprobasiyası. Dissertasiya işinin nəticələri Bakıda VIII beynəlxalq Y.H. Məmmədliyev konfransında (Bakı, 2012), akad. A.M. Quliyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransında, (Bakı, 2012); Elmi\Diplomatiya və Kimyanın inkişafı üzrə 1-ci konfransında (İsgəndəriyyə, 2012), Mühəndislik üzrə 12-ci Əl-Əzhər beynəlxalq konfransında (Qahirə, 2012); Sumqayıt Dövlət Universitetinin 50 illik yubileyinə həsr olunmuş "Monomerlər və polimerlərin müasir problemləri" konfransında (Bakı, 2012), akad. Həsən Əliyevin

anadan olmasının 105-ci ildönümünə həsr olunmuş "Ekologiya: təbiət və cəmiyyət problemləri" 2-ci beynəlxalq konfransında (Bakı, 2012) məruzə edilmişdir.

Dissertasiyanın həcmi və strukturu. Dissertasiya 177 səhifədə təqdim edilmişdir və 68 şəkil, 63 cədvəl və 14 sxemi əhatə edir. İş girişi, dörd fəsildən, nəticələrdən və 150 istinadı özünə daxil edən ədəbiyyat siyahısından ibarətdir.

IŞIN ƏSAS MƏZMUNU

I fəsil ədəbiyyat icmalındır. Burada neftdispersləyici və neftyğıcı reagentlər, onların kimyəvi quruluşu, səmərəliliyi, bioparçalanma və toksiklik məsələləri nəzərdən keçirilir.

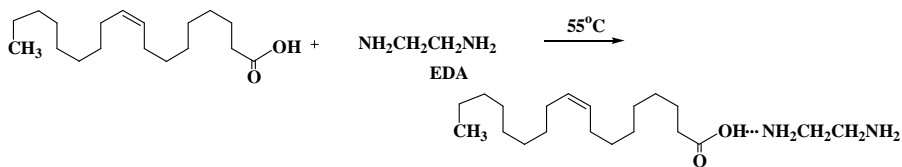
II fəsildə ilkin maddələrin hazırlanması, ali monokarbon turşularının azot əsasları ilə komplekslərinin və onların törəmələrinin sintezi və identifikasiyası, onların səthi aktivlik xassələrinin, neftyğıcılıq və neftdispersləmə qabiliyyətinin tədqiqat metodikaları təsvir edilir.

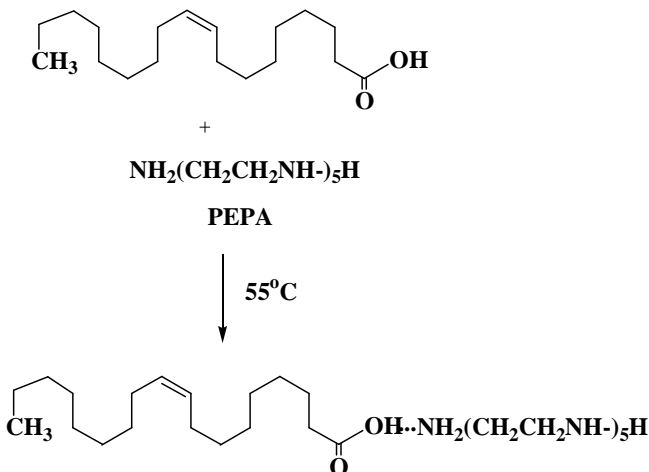
III fəsil ali monokarbon turşuları və azot tərkibli birləşmələr əsasında səthi-aktiv komplekslərin sintezinə və tədqiqinə həsr olunmuşdur. Bu komplekslərin identifikasiyası, fiziki-kimyəvi xarakteristikaları, neftyğma və neftdispersləmə xassələri təsvir olunur. Olein turşusu ilə DEtA arasında gedən reaksiyanın dinamik qanunauyğunluqları öyrənilməklə komplekslərin əmələ gəlməsinin bəzi xüsusiyyətləri izah edilir.

IV fəsildə ali karbon turşularının bəzi komplekslərinin oksipropil və xloroksipropil törəmələrinin sintezi, fiziki-kimyəvi göstəriciləri, neftyğma və neftdispersləmə xassələri, PMEa kompleksinin oksipropilləşməsi reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqları təsvir edilmişdir.

ALI KARBON TURŞULARI VƏ AZOT TƏRKİBLİ BİRLƏŞMƏLƏR ƏSASINDA KOMPLEKSLƏRİN SINTEZİ VƏ XASSƏLƏRİ.

Bu- komplekslər yağ turşularının (olein, stearin, palmitin, tridekan, kaprin, pəlarqon və kapril) və monoetanolamin (MEA), dietanolamin, trietanolamin, etilendiamin (EDA), polietilenpoliamin (PEPA), ammonium hidrokسيد, karbamid, piridin, piperidin, morfolin, dietilamin (DEtA) və trietilamin (TEtA) kimi əsasların ekvolyar nisbətində sintez olunmuşdur. Reaksiyada götürülmüş komponentlərin qarışığı hermetik bağlı vəziyyətdə 15-20 saat müddətində 50-60°C arasında dəyişən temperaturda thermostatda yerləşdirilmişdir. Alınmış komplekslər, əsasən, özlü maye və bərk şəkildə olur. Onların rəngi ağdan tünd-qəhvəyiyə kimi dəyişir. Komplekslərin sintezi aşağıdakı reaksiya sxemi ilə təsvir edilə bilər:





FTIQ, ^{13}C və ^1H -NMR ölçmələrinin nəticələri. Olein turşusunun azot əsasları ilə komplekslərinin kimyəvi quruluşu FT-IQ spektroskopiyası tərəfindən müəyyən edilmişdir. Həmin komplekslər üçün FT-IQ udma spektrləri δCOO^- üçün 1555.4-1595.4 sm^{-1} -də xarakterik bir udma zolağı göstərir. Bu komplekslərin formalaşmasını sübut edir. ^1H NMR-(300.13 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 1.0 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$) 1.4-1.5 (m, 26H, CH_2 qrupu), 1.51 (t, 2H, CH_2COO). Olein turşusunun EDA ilə kompleksinin (**OEDA**) üçün 5.4 -5.6 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$) 2.5-2.7 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 3.53 (s, 1H, H ... NH_2), 5.31 (s, 2H, $(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\cdots\text{H}$), 2.34 (t, 1H, CH_2NH_2). ^{13}C -{NMR} (75.46 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 14.1 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 20-34 (alkil zəncirindəki doymuş 14 CH_2 qrupu), 180 (COO), 38 ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 130-132 ($\text{CH}=\text{CH}$). ^1H NMR-(300.13 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 0.95 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$) 1.3-1.5 (m, 24H, CH_2 zəncir), 2.11 (t, 2H, CH_2COO). Olein turşusunun piridinlə kompleksi - **OPn** üçün 1.62 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$) 5.3-5.5 (t, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 3.1 (s, 1H, H...N), 8.0-8.2 (m, 5H, aromatik CH). ^{13}C -{NMR} (75.46 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 14 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 20-34 (alkil zəncirindəki doymuş 14 CH_2 qrupu), 179 (COO), 127 ($\text{CH}=\text{CH}$), 130 (CH aromatik).

Sintez olunmuş komplekslərin fiziki-kimyəvi göstəricilərinin ölçülməsi. Sintez olunmuş komplekslərin fiziki-kimyəvi göstəriciləri öyrənilmişdir. Onların müxtəlif həlledicilərdə həllolma qabiliyyəti (su, etil spirti, CCl_4 , toluol və kerosin), elektrik keçiriciliyi, turşu və amin ədədləri öyrənilmişdir. Cədvəl 1-dən aydın olur ki, komplekslər özlü mayedir və ya bərk formadadır. Onların rəngləri sarıdan qaramtıl-qəhvəyi rəngə qədər dəyişir. Komplekslərin 0.5%-li məhlullarının elektrik keçiriciliyinin ölçmələri onların polyarlığına işarə edir. Bütün komplekslər üçün turşu və amin ədədləri hesablanmışdır.

Cədvəl 1

Olein turşusunun bəzi fiziki-kimyəvi göstəriciləri

Kompleks	Kompleksin görünüşü	Turşu ədədi, mq KOH/q	Amin ədədi, mq HCl/q	Komplekslərin həllolma qabiliyyəti	Xüsusi elektrik keçiriciliyi (0.5%- li sulu məhlul), $\text{Om}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$
OPEPA	Tünd-qəhvəyi rəngli yarıbərk maddə	41.5	-	Suda pis, etil spirtində, toluolda, CCl_4 və kerosində yaxşı həll olur.	0.0020200
OEDA	Açıq-qəhvəyi rəngli, özlü maye maddə	-	5.1	Suda pis, etil spirtində, toluolda, CCl_4 və kerosində yaxşı həll olur.	0.0018700
OPPn	Sarı, az özlü maye maddə	173.3	-	Suda pis, etil spirtində, toluolda, CCl_4 və kerosində yaxşı həll olur.	0.0000123
OTeTA	Qara-qəhvəyi rəngli az özlü maye maddə	-	-	Suda pis, etil spirtində, toluolda, CCl_4 və kerosində yaxşı həll olur.	0.0018600

Qeyd. OPEPA-olein turşusunun PEPA ilə, OPPn-piridinlə, OTeTA- TETA ilə kompleksidir.

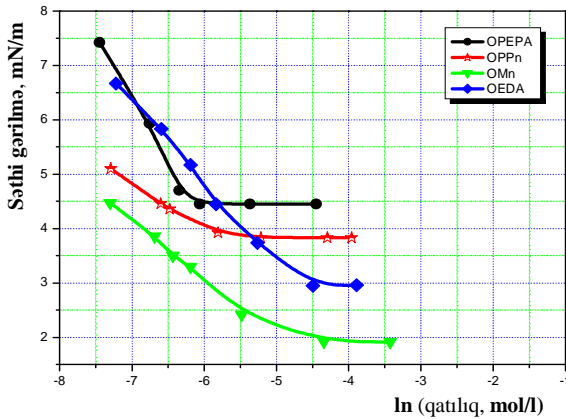
Sintez olunmuş komplekslərin səthi aktivlik xassələri. Olein turşusu komplekslərinin kerosin-su sərhədində səthi-aktivliyi stalaqrometrik üsul ilə öyrənilmişdir. Səthi gərilmənin qatılığın natural loqarifmindən asılılıq əyrisinin əyilmə sahəsindən miselləmələgəlmə qatılığına (KMQ) uyğun olan parametrlər müəyyən edilib. Cədvəl 2 və şəkil 1-dən aydın olur ki, bütün sintez olunmuş komplekslər, xüsusilə OPEPA və OPPn yaxşı misella əmələ gətirmək qabiliyyətinə malikdirlər. KMQ-dən başqa maksimal adsorbsiya (Γ_{maks}), səthin hər molekula düşən minimal sahəsi (A_{min}), səth təzyiqi (Π), miselləmələgəlmə (ΔG_{mis}^0) və (ΔG_{ads}^0) adsorbsiya proseslərində Gibbs sərbəst enerjisinin dəyişiklikləri kimi səth göstəricilərinin qiymətləri müəyyən olunmuşdur.

Cədvəl 2

Sintez olunmuş olein turşusu komplekslərinin səthi aktivlik göstəriciləri

Kompleks	KMQ $\times 10^3$, mol^{-1}	Γ_{KMQ} , mN/m	Π_{KMQ} , mN/m	$\Gamma_{\text{maks}} \times 10^{10}$, mol sm^{-2}	A_{min} , nm^2	ΔG_{mis}^0 , kC/mol	ΔG_{ads}^0 , kC/mol	$\Delta G_{\text{ads}}^0 / A_{\text{min}}$, $\text{kC/}(\text{mol}\cdot\text{nm}^2)$
ODETA	83.7	1.2	45.3	2.76	0.6	-6.0	-22.4	-37.3
OEDA	11.2	2.9	43.6	0.78	2.2	-10.9	-55.7	-25.7
OPPn	5.5	3.8	42.7	0.33	5.1	-12.6	-75.9	-15.0
OPn	13.8	0.3	46.2	0.58	2.9	-10.4	-91.6	-31.4
OPEPA	2.3	4.4	42.0	1.06	1.6	-14.7	-54.3	-34.8
OTeTA	52.3	3.5	43.0	2.64	1.6	-7.2	-48.1	-30.4

Qeyd. ODETA olein turşusunun DETA ilə kompleksidir.



Şəkil 1. 19°C-də OPEPA, OPPn, OMn və OEDA komplekslərinin kerosin-su sərhədində səthi gərilmə izotermələri

Səthi-aktiv komplekslərin neftyiğma və neftdispersləyici xassələrinin öyrənilməsi. Karbon turşuları və azot tərkibli birləşmələr əsasında alınmış komplekslərin neftyiğma və neftdispersləmə xassələri öyrənilmişdir. Cədvəl 3-də olein turşusu və azot birləşmələri əsasında sintez olunmuş səthi-aktiv komplekslərin neftyiğma və neftdispersləmə qabiliyyətinin nəticələri təsvir olunur. Cədvəl 3-də OPEPA və OEDA komplekslərinin sintez olunmuş digər reagentlərdən həm quru halda, həm də 5%-li sulu məhlul formasında daha çox neftdispersləyici təsir sərgilədiyini qeyd etmək olar. Belə ki, distillə, içməli və dəniz sularında səthin təmizlənmə dərəcəsi $K_D=91.5$ -dən 95.5%-ə qədər olur, təsir müddəti $\tau=166$ saata bərabər olur.

Cədvəl 3

Olein turşusunun azot əsasları ilə bir neçə kompleksinin neftyiğma və neftdispersləmə qabiliyyəti

Kompleks	Quru məhsul						5% li sulu məhlul					
	Distillə suyu		İçməli su		Dəniz suyu		Distillə suyu		İçməli su		Dəniz suyu	
	τ (saat)	$k(k_D)$	τ (saat)	$k(k_D)$	τ (saat)	$k(k_D)$	τ (saat)	$k(k_D)$	τ (saat)	$k(k_D)$	τ (saat)	$k(k_D)$
OPEPA	166.0	95.5%	166.0	91.7%	166.0	91.7%	166	91.5%	166	91.7%	166	91.5%
OEDA	166.0	95.5%	166.0	91.7%	166.0	88.9%	76	20.3	166	93.3%	166	91.7%
OPPn	22.0	dağılır	166.0	2.0	4.5	dağılır	76.5	21.4	46	4.8	166	91.7%
OPn	76.5	8.1	76.5	78.6%	166.0	86.8%	166	4.4	166	10.1	166	93.3%

Quru halda olein turşusunun TETA ilə kompleksi- OTEtA, distillə suyunda $K_{maks}=30.2$, $\tau=74$ saat və dəniz suyunda $K_{maks}=20.3$, $\tau=165$ saat nəticələrini verir. 5%-li sulu məhlul formasında reagent neftyiğma təsir göstərir.

İçməli suda $K_{maks}=21.4$, $\tau=165$ saat və dəniz suyunda $K_{maks}=17.4$, $\tau=165$ saat). Olein turşusunun morfolinlə kompleksli- OMn 5%-li sulu məhlul formasında yüksək neftdispersləyici xassə göstərir ($K_D= 91.7\%$, $\tau=138$ saat). Alınmış bütün komplekslərin neftiyğma və neftdispersləmə xassələrini müqayisə etdikdə olein turşusu komplekslərinin daha yüksək effekt verdiyini müşahidə etmək olar.

OEDA kompleksinin neftiyğma və neftdispersləmə xassələri. Cədvəl 4 - dən OEDA kompleksinin müxtəlif növ neftlərə qarşı effektiv olduğunu görmək olar. Bu reagent Dübəndi xam neftinə distillə və içməli suda neftiyğici kimi ($K_{maks}= 40.5$, $\tau=50$ saat), dəniz suyunda isə neftdispersləyici agent ($K_D= 95.5\%$, $\tau = 18$ saat) kimi təsir edir.

Cədvəl 4

OEDA kompleksinin müxtəlif neftlərə qarşı neftiyğma və neftdispersləmə xassələri

Neftin növü	Durulaşdırılmamış reagent						5%-li sulu məhlul					
	Distillə suyu		İçməli su		Dəniz suyu		Distillə suyu		İçməli su		Dəniz suyu	
	τ (saat)	$k(k_D)$	τ (saat)	$k(k_D)$	τ (saat)	$k(k_D)$	τ (saat)	$k(k_D)$	τ (saat)	$k(k_D)$	τ (saat)	$k(k_D)$
Ramana	166.0	95.5%	166.0	91.7%	166.0	88.9%	76	20.3	166	93.3%	166	91.7%
Dübəndi	139.0	30.4	139	83.7%	68	95.5%	139	40.5	25	91.1%	139	91.1%
28 May	139-145	22.5	68-164	13.5	164	15.2	139-145	24.3	164	15.2	164	20.3
Neft Daşları	164	20.3	68-164	15.2	43-164	95.5%	68-164	20.3	164	7.6	164	10.1

Neftin "qocalmasının" təsiri. Cədvəl 5-də OEDA kompleksinin bir ay müddətində "qocalmış" neftə qarşı da səmərəli olduğu müşahidə olunur. Reagent durulaşdırılmamış vəziyyətdə daha yaxşı təsir göstərir.

Cədvəl 5

Ramana nefti təmsalında OEDA kompleksinin "qocalmış" neftlərə qarşı təsirinə tədqiqi

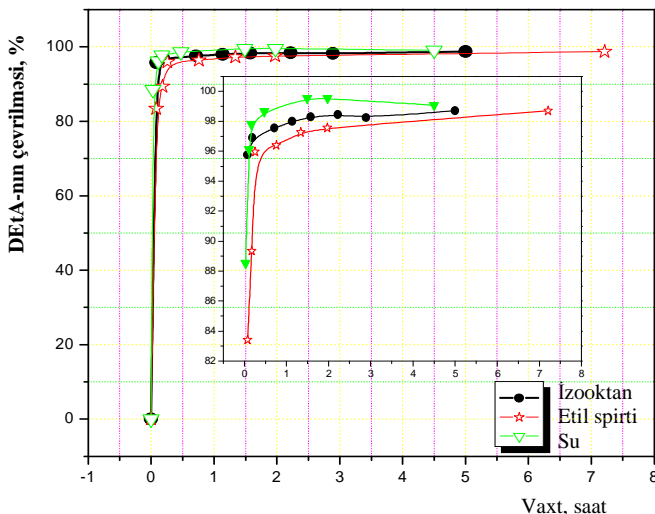
Neftin "qocalma" müddəti	Durulaşdırılmamış reagent						5% li sulu məhlul					
	Distillə		İçməli su		Dəniz suyu		Distillə		İçməli su		Dəniz suyu	
	τ (saat)	$k(k_D)$	τ (saat)	$k(k_D)$	τ (saat)	$K(k_D)$	τ (saat)	$k(k_D)$	τ (saat)	$k(k_D)$	τ (saat)	$k(k_D)$
10 gün	164	17.4	164	40.5	164	91.1%	116	7.6	116	8.1	164	70.7%
20 gün	6-102	91.1%	0-102	82.6%	0-102	93.3%	24-102	13.5	24	66.9%	0-102	91.1%
30 gün	96	88.9%	96	8.7	96	88.9%	144	dağılır	6-144	2.8	0-144	70.7%

Korroziya inhibitorluğu qabiliyyətinin öyrənilməsi. Sintez olunan bəzi komplekslərin (PelTEA, PelDEA və PelMEA) sulu NaCl məhlulunda CO_2 mühitində poladın korroziyasını ləngitmə qabiliyyəti qravimetrik üsul ilə öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, inhibitorluq effektivliyi SAM-ların qatılığının artması ilə artır. Ən yüksək effektivlik 250 ppm qatılığında müşahidə olunur. İnhibitorluq effektivliyi aşağıdakı sıra üzrə dəyişir: PelTEA> PelDEA> PelMEA.

Olein turşusu və DEtA arasındakı reaksiyanın dinamikasının tədqiqi.

Olein turşusu və DEtA arasındakı reaksiyanın dinamik qanunauyğunluqları aşağıdakı kimi öyrənilmişdir. Amin ədədi reaksiya zamanı müəyyən həddə qədər azalır ki, bu da reaksiyanın bitməsini göstərir. Verilənlərdən aydın olur ki, olein turşusu və DEtA arasındakı reaksiya sürətlə baş verir. Tədqiqat həmçinin müxtəlif həlledicilərdə (su, etil spirti və izooktan) və müxtəlif temperaturalarda (10-50°C) aparılmışdır.

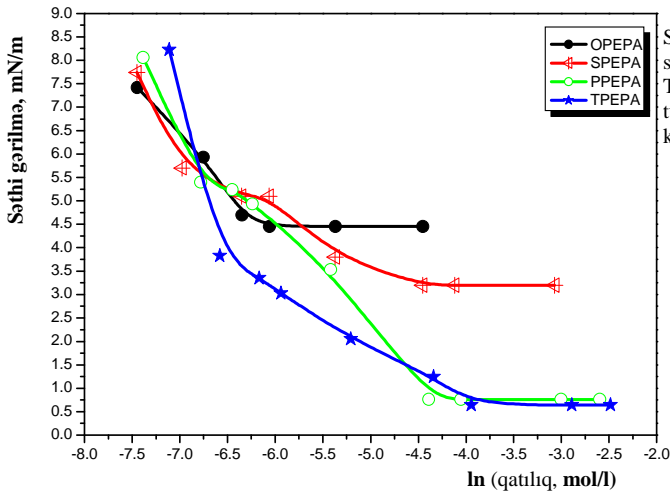
Həlledici iştirakında sabit qatılıqda götürülmüş olein turşusu və DEtA arasında reaksiyanın tədqiqatı nəticələrinin uyğun dinamik əyrilər şəkil 2-də verilmişdir. Bütün bu verilənlərdən aydın olur ki, reaksiya bütün istifadə edilmiş həlledicilərdə, xüsusilə də suda sürətlə gedir. Bu, suyun digər həlledicilərlə müqayisədə yüksək polyarlığa malik olması və turşunun asanlıqla dissosiasiya etməsi səbəbindən baş verir. Polyarlığı az olan digər həlledicilərlə reaksiya sürəti nisbətən kiçikdir. Reaksiya 30°C-də zəif gedir. Reaksiya temperaturunun artması ilə reaksiyanın sürəti də artır. Belə ki, 50°C-də reaksiya sürətlə gedir. Maraqlıdır ki, 10°C-də reaksiya 30°C-dəkindən daha sürətlə gedir. Ehtimal olunur ki, 10°C-də hidrogen rabitəsinin daha möhkəm olmasının təsiri həlledici olur.



Şəkil 2. Sabit temperaturda (30°C), müxtəlif həlledicilər iştirakında və reagentlərin sabit nisbələrində olein turşusu və DEtA arasındakı reaksiyanın kinetik əyriləri

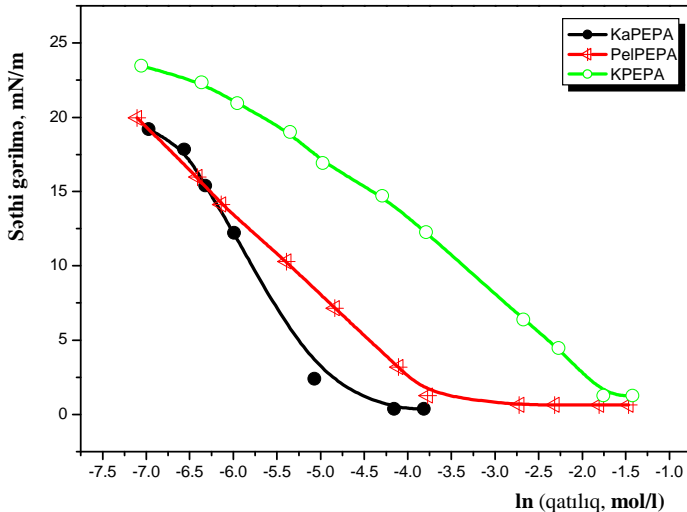
Ali alifatik karbon turşularının karbohidrogen zəncirinin uzunluğunun PEPA ilə komplekslərinin xassələrinə təsirinə öyrənilməsi

Səthi-aktivlik xassələri. Qeyd etmək lazımdır ki, sintez olunmuş PEPA-in komplekslərindəki alkil zəncirinin uzunluğu artdıqca səthi gərilmə qiymətləri azalır (şəkil 3 və 4). Olein turşusunun səthi aktivliyi digər ali karbon turşularına nəzərən yüksəkdir və hidrofil qruplarda zəncirin uzunluğu artdıqca tədricən azalır. Bu isə KMQ-nin qiymətinin azalmasına və miselaların ölçüsünün artmasına gətirib çıxarır.



SPEPA PEPA-nın
stearin turşusu ilə,
TPEPA- tridekan
turşusu ilə
kompleksidir

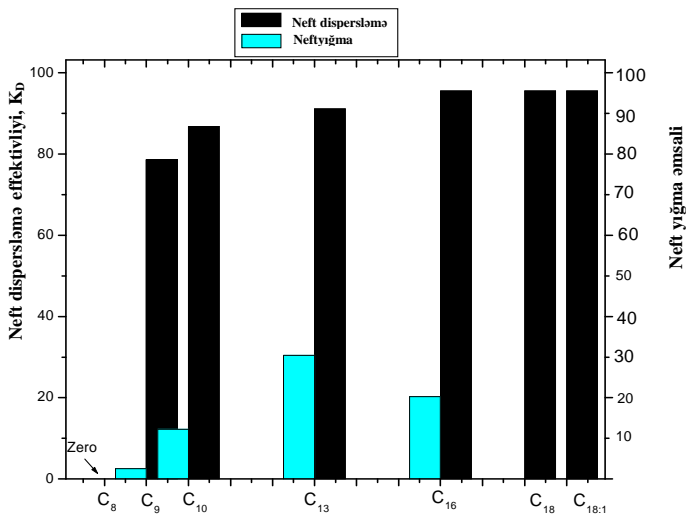
Şəkil 3. OPEPA, SPEPA, PPEPA və TPEPA komplekslərinin su-kerosin sərhədində səthi-aktivlik izotermələri (20°C)



KaPEPA kaprin
turşusunun PEPA ilə,
PelPEPA pelarqon
turşusunun PEPA ilə,
KPEPA kapril
turşusunun PEPA ilə
kompleksidir.

Şəkil 4. KaPEPA, PelPEPA və KPEPA komplekslərinin su-kerosin sərhədində səthi-aktivlik izotermələri (20°C)

Neftiyğma və dispersləmə qabiliyyəti. PEPA komplekslərinin neftiyğma və dispersləmə qabiliyyətini xarakterizə edən K neftiyğma əmsalı və K_D göstəricisinin bütün sintez olunmuş komplekslər üçün yağ turşusu zəncirinin uzunluğundan asılılığı şəkil 5-də verilmişdir. Bu şəkildən görünür ki, karbon turşusu alkil zəncirinin uzunluğu artdıqca neftiyğma və dispersləmə qabiliyyəti artır. Başqa sözlə desək, olein turşusunun PEPA ilə kompleksinin neftiyğma qabiliyyəti çox yüksəkdir (distillə suyunda durulaşdırılmamış məhsul formasında $K_D=95.5\%$, $\tau=166$ saat, içməli suda məhlul şəklində $K_D=91.7\%$, $\tau=4$ saat.

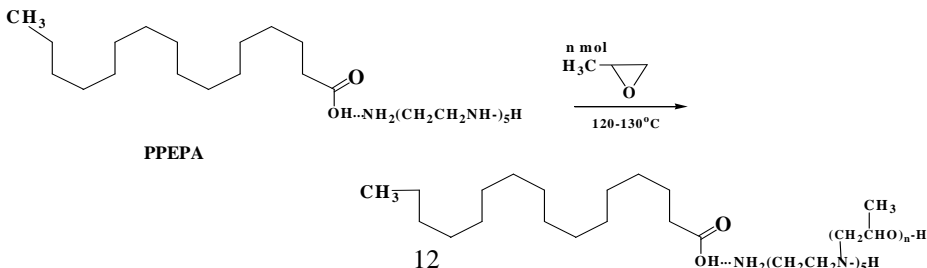


Şəkil 5. PEPA kompleksinin dəniz suyunda neftiyığıma və neftdispersləmə qabiliyyəti

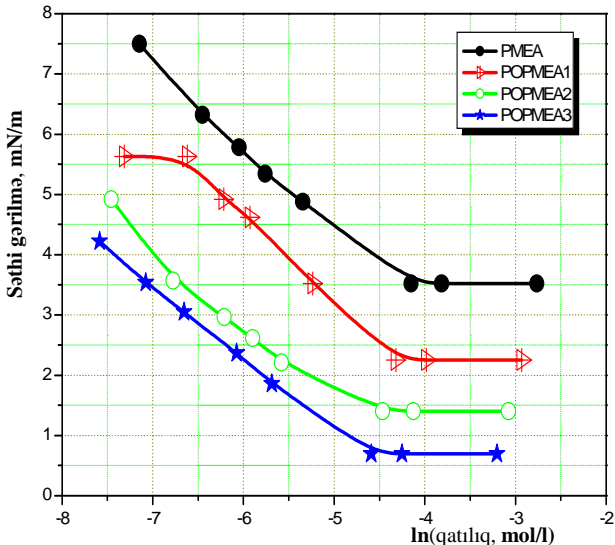
Stearin turşusunun PEPA ilə kompleksinin içməli suda, durulaşdırılmamış məhsul formasında $K_D=95.5\%$, $\tau = 139$ saat, distillə suyunda məhlul formasında $K_D=93,3\%$, $\tau=115$ saat nəticələri alınmışdır. Pəlarqon turşusunun PEPA ilə kompleksinin (distillə suyunda durulaşdırılmamış məhsul formasında $K_D=91.1\%$, $\tau =100$ saat, digər hallarda isə effektivliyi müşahidə olunmur) effektivlik zəifdir. Kapril turşusu ilə müxtəlif duzluluğa malik bütün sularda, durulaşdırılmış və durulaşdırılmamış məhsul formasında effektivlik müşahidə olunmur. Buradan bir daha demək olar ki, səthi-aktivlik xassələri artdıqca sintez olunmuş SAM-ların neftiyığıma və dispersləmə qabiliyyəti artır.

ALİ KARBON TURSULARI KOMPLEKSLƏRİNİN OKSİPROPİL

TÖRƏMƏLƏRİ. Sintez olunmuş komplekslərin propilen oksidi (PO) ilə müxtəlif (1:1, 1:2 və 1:3) mol nisbətlərində reaksiyası ilə müvafiq oksipropil törəmələri alınmışdır. Reaksiya 25-30 saat müddətində, 120-130°C temperaturda, avtoklavda, qum hamamında aparılmışdır. Oksipropil törəmələri məhsuldan propilen oksidinin buxarlandırılıb kənar edilməsi ilə ayrılmışdır. PO-nun konversiyası qravimetrik üsul ilə tapılmışdır. Palmitin turşusunun PPEPA ilə kompleksinin oksipropil törəməsi (POPPEPA) üçün oksipropilləşmə dərəcəsinin (n) qiymətləri 0.96, 1.72 və 2.81, palmitin turşusunun monoetanolanınla kompleksinin (PMEA) oksipropil törəməsi üçün isə 0.95, 1.85 və 2.78 olmuşdur.



FTİO, ^{13}C və ^1H -NMR ölçmələrinin nəticələri. Oksipropil törəmələrinin OH qrupunun valent rəqsləri $3103\text{-}3200.4\text{ sm}^{-1}$ sahəsində xarakterik zolaq və C-O rabitəsinin valent rəqsləri $1040\text{-}1110\text{ sm}^{-1}$ -də udma zolağı göstərir. **POPPEPA1** (1-propilen oksidi manqalarının sayıdır) üçün ^1H NMR-(300.13 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 3–3.5 (m, 3H, $\text{CH}_2\text{CH-O}$), 1.3 (d, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-O}$) propoksi qrupu. ^{13}C -{NMR} (75.46 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 15.2 ($\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{ O}$), 36.1ppm-də ($\text{CH}_2\text{-CH-O}$) qrupu.



Şəkil 6. 20°C -də PMEa kompleksinin və onun oksipropil törəmələrinin su-kerosin sərhədində səthi gərilmə izotermələri (reagentləri qısa adlarındakı 1, 2 və 3 rəqəmləri PO manqalarının sayını göstərir)

Cədvəl 6

PMEa və PEDa komplekslərinin oksipropil törəmələrinin səthi aktivlik göstəriciləri

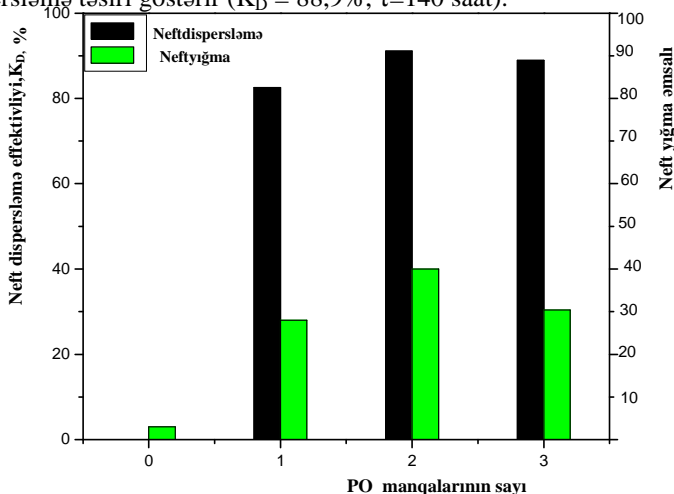
Oksipropil törəməsi	$\text{KMQ} \times 10^{-3}, \text{mol}^{-1}$	$\Gamma_{\text{KMQ}}, \text{mN/m}$	$\Pi_{\text{KMQ}}, \text{mN/m}$	$\Gamma_{\text{maks}} \times 10^{-10}, \text{mol sm}^{-2}$	$A_{\text{min}}, \text{nm}^2$	$\Delta G_{\text{mis}}^0, \text{kC/mol}$	$\Delta G_{\text{ads}}^0, \text{kC/mol}$	$\Delta G_{\text{ads}}^0 / A_{\text{min}} (\text{kC/mol. nm}^2)$
POPMEa1	13.30	2.2	44.2	0.59	2.79	-10.50	-89.70	-32.10
POPMEa2	11.00	1.4	45.1	0.60	2.75	-10.90	-85.70	-31.10
POPMEa3	10.00	0.7	45.8	0.61	2.71	-11.20	-85.90	-31.70
POPEDa1	53.40	0.8	45.7	0.30	0.55	-7.35	-22.48	-40.87
POPEDa2	46.20	0.6	45.9	0.33	0.56	-7.72	-23.20	-41.42
POPEDa3	10.19	1.2	45.3	0.16	1.01	-11.51	39.06	-38.67

Qeyd. POPEDA palmitin turşusunun EDA ilə kompleksinin oksipropil törəməsidir.

Sintez olunmuş oksipropil törəmələrinin səthi aktivlik xassələri.

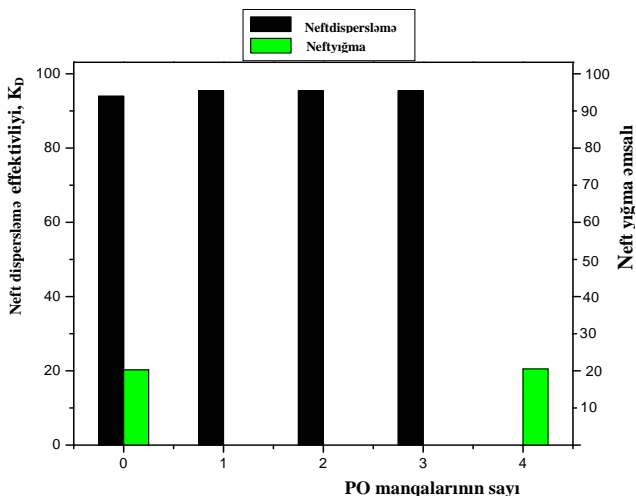
Şəkil 6 və cədvəl 6-dan bütün sintez olunmuş oksipropil törəmələrinin çox yaxşı səthi aktivlik xassələrinə malik olduğu görünür. Bu SAM-ın ionogen hissəsində polioksipropilen zəncirinin uzunluğunun artması ilə səthi aktivliyin yüksəlməsi ilə izah olunur.

Komplekslərin sintez olunmuş oksipropil törəmələrinin neftiyyəmə və dispersləmə xassələri. Sintez olunmuş səthi-aktiv oksipropil törəmələrinin neftiyyəmə və neftdispersləmə xassələri Ramana neftinin nazik təbəqələrindən istifadə etməklə müxtəlif su səthlərində (distillə, içməli və dəniz suları) öyrənilmişdir. Reagentdən həm quru halda, həm də 5%-li sulu məhlul formasında istifadə edilmişdir. POPMEA1 sulu məhlul formasında daha yaxşı neftiyyəmə təsir göstərir. Distillə suyunda $K_{maks}=35.8$, $\tau=52.5$ saat, dəniz suyunda $K_{maks}=27.6$, $\tau=70-76$ saat və içməli suda $K_{maks}=26.4$, $\tau=52-76$ saat nəticələri alınmışdır. Quru halda isə reagent dəniz suyunda yaxşı neftdispersləmə qabiliyyəti göstərir ($K_D=82.6\%$, $\tau=166$ saat). Quru formada POPMEA2 dəniz suyunda çox yüksək neftiyyəmə ($K_{maks}=40.5$, $\tau=140$ saat) və içməli suda yaxşı neftdispersləmə effekti ($K_D=91.1\%$, $\tau=140$ saat) verir. 5%-li məhlul formasında POPMEA2 distillə suyunda yaxşı neftdispersləmə təsiri göstərir ($K_D=88,9\%$, $\tau=140$ saat).

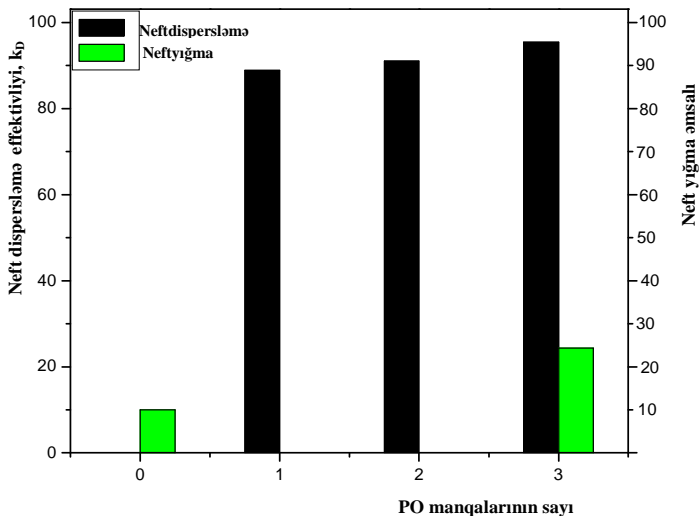


Şəkil 7. PME kompleksinin və onun müxtəlif oksipropil törəmələrinin dəniz suyunda neftiyyəmə və neftdispersləmə qabiliyyəti

5%-li məhlul şəklində POPMEA3 içməli suda yüksək ($K_{maks} = 30.4$, $\tau=26.5$ saat), distillə edilmiş suda yaxşı neftiyyəmə ($K_{maks}=24.3$, $\tau=74.5$ saat) təsiri, dəniz suyunda isə yaxşı neftdispersləmə effekti ($K_D=88,9\%$, $\tau=20-140$ saat) nümayiş etdirir. Bu nəticələrə əsasən PME-nin bütün oksipropil törəmələrinin onun özündən daha yüksək effekt göstərdiyi aydın olur. Xüsusilə quru formada POPMEA2 içməli suda disperqator və dəniz suyunda neftiyyəmə kimi çox effektivdir. POPMEA3 5%-li sulu məhlul formasında içməli suda neftiyyəmə, dəniz suyunda isə güclü dispersləmə qabiliyyəti nümayiş etdirir.



Şəkil 8. PPEPA kompleksinin və onun müxtəlif sayda PO məntəqələrinə malik olan oksipropil törəmələrinin dəniz suyunda neft yığıma və neftdispersləmə qabiliyyəti



Şəkil 9. PEDA kompleksinin və onun müxtəlif sayda PO məntəqələrinə malik olan oksipropil törəmələrinin dəniz suyunda neft yığıma və neftdispersləmə qabiliyyəti

Şəkil 8-də verilən nəticələrdən belə aydın olur ki, PPEPA və onun oksipropil törəmələri içməli və dəniz sularında əsasən disperqator kimi yararlıdır. Distillə suyunda ən çox neft yığıma müşahidə olunur. Oksipropilen zəncirinin uzunluğu artdıqca quru məhsul halında dəniz suyunda oksipropil törəməsi PPEPA-nın özündən daha effektiv disperqent olur. Oksipropilləşmə məhsulları içməli suda da PPEPA-nın özündən daha effektiv disperqator rolunu oynayır. 5%-li məhsul

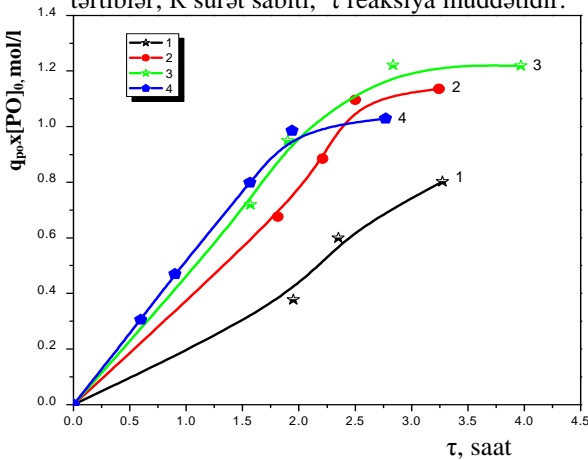
halında istifadə edildikdə oksipropil törəmələri dənizdə suyunda daha səmərəli neftdispersləyici xassə ($\tau = 4$ gün) göstərir. Buradan belə nəticəyə gəlmək olar ki, oksipropilen zəncirinin uzunluğunun artması ($n=3$ -ə qədər) neftiyğma və dispersləmə qabiliyyətinin artmasına səbəb olur.

Şəkil 9-dən görünür ki, POPEDA1 reagentindən 5%-li sulu məhlul kimi və quru formada istifadə etdikdə yaxşı neftdispersləyici xassə nümayiş etdirir. Distillə, içməli və dəniz sularında $K_D = 86.8- 91.1\%$ və $\tau = 100$ saat nəticələri qeydə alınır. Həllədisiz POPEDA2 (distillə suyunda $K_D = 91.1\%$, $\tau = 50$ saat, içməli suda $\tau=100$ saat, dəniz suyunda $\tau= 60$ saat) müxtəlif vaxtlarda bütün sularda daha yaxşı neftdispersləmə təsirinə malikdir. Onun 5%-li məhlulu yüksək neftdispersləmə effekti (distillə edilmiş suda $K_D=91.1\%$, $\tau=120$ saat, içməli suda $\tau =80$ saat, dəniz suyunda isə $\tau=60$ saat) göstərir. Quru formada və məhlul kimi POPEDA3 yüksək neftdispersləmə effekti (quru formada distillə suyunda $K_D=95.5\%$, $\tau=100$ saat, 5%-li məhlul formasında dəniz suyunda $K_D=91.1\%$, $\tau=100$ saat) nümayiş etdirir. Bu nəticələrə əsasən qeyd edilə bilər ki, kompleksin tərkibinə daxil edilmiş oksipropilen manqalarının sayının artması ilə neftiyğma və dispersləmə xassələri yaxşılaşır .

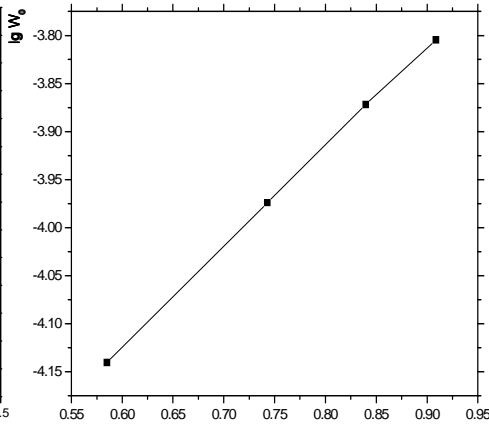
PMEA-nın oksipropilləşmə reaksiyasının kinetik tədqiqatları. Şəkil 10a-da PMEAnın sabit, lakin PO-nun müxtəlif qatılıqlarında PMEAnın oksipropilləşməsinin kinetik ayrılıqları verilmişdir. Şəkildə PO-nun qatılığının logarifmik qiymətindən asılı olaraq başlanğıc sürətin logarifminin dəyişməsi təsvir olunur. Bu qrafikdən istifadə edərək PO-nun qatılığına görə PMEAnın oksipropilləşməsi reaksiya sürətinin tərtibi hesablanmışdır ($m=1.0$) (şəkil10b). PO-nun oksipropilləşməsinin ümumi sürət tənliyi aşağıdakı kimi təsvir edilir:

$$W = -d [PO] / dt = K [PO]^m [PMEA]^n$$

burada, [PO] və [PMEA] uyğun olaraq PO və PMEAnın qatılığı, n və m müvafiq tərtiblər; K sürət sabiti, τ reaksiya müddətidir.



Şəkil 10a. PO-nun müxtəlif qatılıqlarında PMEAnın oksipropilləşməsi reaksiyasının kinetik ayrılıqları (100°C), PO-nun qatılığı, mol/l: 1-3.92; 2-5.48; 3-7.05; 4-9.4 q_{po} PO-nun konversiyasıdır.

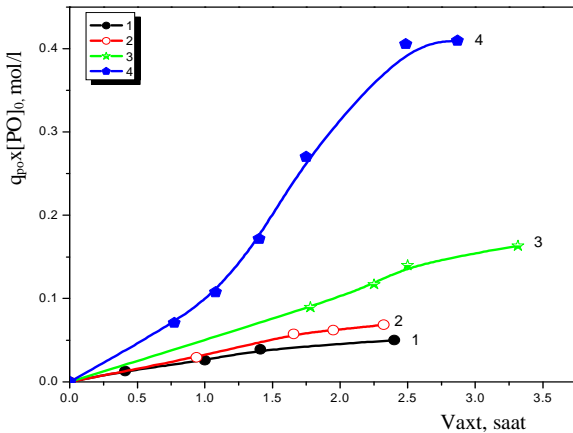


Şəkil 10b. PMEAnın PO ilə oksipropilləşmə reaksiyası sürətinin PO-nun qatılığına görə tərtibinin təyini

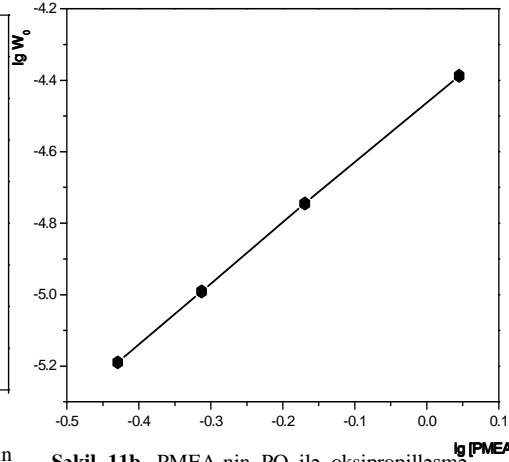
Şəkil 11a-da PMEAnın qatılığında asılı olaraq PMEAnın oksipropilləşməsinin kinetik əyriləri, şəkil 11b-də isə $\lg W_0 - \lg C$ asılılığı verilmişdir (W_0 – başlanğıc sürət, C -qatılıqdır). PMEAnın qatılığına görə reaksiya sürətinin tərtibi ($n=1.7$) bu qrafik əsasında hesablanmışdır.

Həlledici kimi izooktan iştirakında PMEAnın oksipropilləşmə reaksiyasının tənliyini yuxarıda deyilənlərin nəzərə alınması ilə aşağıdakı kimi yazmaq olar:

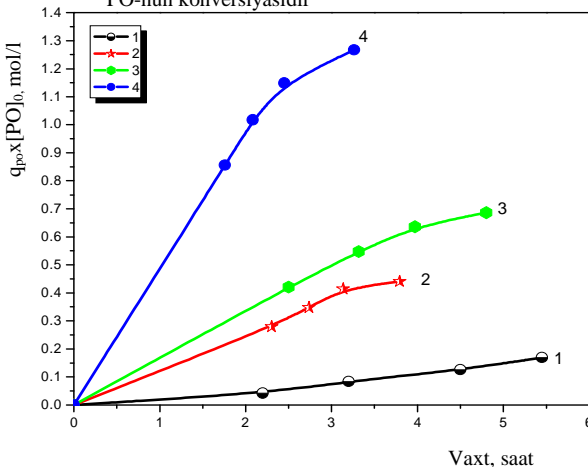
$$W = K [PO]_0 \cdot [PMEA]^{1.7}$$



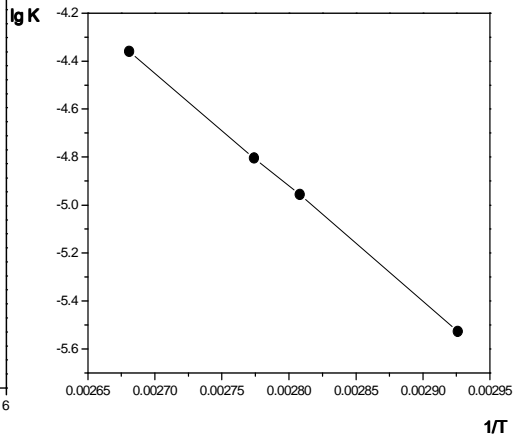
Şəkil 11a. PMEAnın müxtəlif qatılıqlarda PMEAnın oksipropilləşməsinin kinetik əyriləri (100°C), PMEAnın qatılığı, mol/l: 1-0.35; 2-0.52; 3-0.7; 4-1.05 ; q_{PO} PO-nun konversiyasıdır



Şəkil 11b. PMEAnın PO ilə oksipropilləşmə reaksiyası sürətinin PMEAnın qatılığına görə tərtibinin təyini



Şəkil 12a. Müxtəlif temperaturalarda PMEAnın oksipropilləşmə reaksiyasının kinetik əyriləri, °C : 1-70; 2-80; 3-90; 4-100°C; PO-nun qatılığı: 3.92 mol/l; PMEAnın



Şəkil 12b. PMEAnın kompleksinin PO ilə oksipropilləşmə reaksiyasının aktivləşmə enerjisinin $\lg K \sim 1/T$ asılılığına görə təyini

Aktivləşmə enerjisinin aşkar olunması üçün müxtəlif temperaturalarda PMEAnın oksipropilləşməsinin kinetik ayrıləri qurulmuşdur (şəkil 12a). Bu kinetik ayrılərdən başlanğıc sürəti tapmaqla və (3) tənliyindən istifadə etməklə hər temperatur üçün reaksiyanın sürət sabiti hesablanmışdır.

PMEAnın oksipropilləşməsi reaksiyası üçün aktivləşmə enerjisinin qiyməti (39.585 kC/mol) Arrenius tənliyindən alınan $\lg K - 1/T$ asılılığından tapılmışdır (şəkil 12b). Öyrənilən reaksiya üçün Arrenius tənliyindəki ($K=A \cdot e^{-E/RT}$) eksponentdən əvvəlki vuruq (A) hesablanmışdır: $A=1.77 \times 10^{-5}$

Beləliklə, PMEAnın PO ilə oksipropilləşmə reaksiyası üçün bu tənliyi aşağıdakı konkret şəkildə yazmaq olar:

$$K = 1.77 \times 10^{-5} \times e^{4.76/T}$$

Sintez olunmuş bəzi SAM-ların bioloji parçalanma qabiliyyəti. Sintez olunmuş bəzi SAM-ların bioloji parçalanma qabiliyyətinin tədqiqatı iki müxtəlif qatılıqda (0.025% və 0.5% kütlə ilə) çay suyunda aparılmışdır (cədvəl 7). Bu tədqiqatların nəticələri cədvəl 7-də verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi hidrofil heterozəncirin (PO manqalarından ibarət olan) uzunluğunun artması ilə, başqa sözlə desək, hidrofob karbohidrogen zəncirinin payının azalması ilə bioparçalanma azalır. Bundan başqa, nəticələr onu göstərir ki, POEDA1 (olein turşusunun EDA ilə kompleksinin oksipropil (1mol) törəməsi və POPPEPA1 (palmitin turşusunun PEPA ilə kompleksinin oksipropil (1mol)) törəməsi birləşmələri daha aşağı bioparçalanmaya malikdir. Komplekslərin özləri isə daha yüksək bioparçalanma qabiliyyəti göstərir. Beləliklə, bu onu təsdiq edir ki, heterozəncirin uzunluğu artdıqca bioparçalanma zəifləyir. Eləcə də, POPPEPA1-in parçalanması POEDA1-ə nəzərən zəifdir.

Bu POPPEPA1 heterozəncirinin uzunluğunun POEDA1 zəncirinin uzunluğundan böyük olması ilə izah edilir. Həmçinin, SAM komplekslərinin qatılığının artması bioloji parçalanmanın azalmasına səbəb olur.

Cədvəl 7

0.025 və 0.5% (kütlə ilə) qatılıqlarda səthi-aktiv komplekslərin bioparçalanmasının (faizlə) tədqiqatı nəticələri

Kompleks	1-ci gün	5-ci gün	10-cu gün	15-ci gün	20-ci gün	25-ci gün	30-cu gün	35-ci gün	40-cı gün
0.025%									
OEDA	15.6	23.0	48.3	62.2	73.5	81.0	85.3	88.9	-
POEDA1	10.5	18.3	30.0	48.3	55.4	63.2	71.2	80.2	-
POPPEPA1	8.2	13.1	27.5	39.8	48.9	57.3	64.6	71.7	-
0.5 %									
OEDA	4.5	9.0	22.2	33.35	52.8	63.4	68.3	71.4	-
POEDA1	8.7	11.1	17.8	29	42.1	54.3	59.1	-	-
POPPEPA1	4.4	9.0	13.3	24.4	38.2	46.3	55.2	-	-

Deməli, bioloji parçalanma çox kiçik qatılıqlarda yaxşı gedir. Müəyyən olunmuşdur ki, ilk 10 gün ərzində POEDA1-in 27.5-48.3%-i və POPPEPA1-in isə 13.3-22.2%-i (0.5% qatılıqla) bioparçalanmaya məruz qalır. Alınmış nəticələr göstərir ki, bu birləşmələr ətraf mühit üçün təhlükəsizdir. Bundan başqa, cədvəl 7-dən görünür ki, bu birləşmələrin quruluşu ilk 10 gün ərzində əsasən stabil qalır (ilk 10 gün ərzində bioparçalanma zəifdir). Buna görə də, su mühitində ilk 10 gün ərzində bu reagentlərə effektiv neftiyyəci və dispersləyici reagent kimi baxmaq olar.

NƏTİCƏLƏR

- ❖ Müxtəlif yağ turşuları (olein, stearin, palmitin, tridekan, kaprin, pelarqon və kapril) və azot saxlayan birləşmələri (monoetanolamin, dietanolamin, trietanolamin, etilendiamin, polietilenpoliamin, ammonium hidrokسيد, karbamid, piridin, piperidin, morfolin, dietilamin, trietilamin) əsasında yeni səthi-aktiv komplekslər sintez olunmuşdur. PO (1, 2, 3 və 4 mol) ilə oksipropilləşmə və epixlorhidrin (1 və 2 mol) ilə xloroksipropilləşmə reaksiyaları nəticəsində bəzi komplekslərin (xlor) oksipropil törəmələri alınmışdır.
- ❖ Komplekslərin və onların (xlor) oksipropil törəmələrinin əsas fiziki-kimyəvi göstəriciləri müxtəlif həlledicilərdə həllolma qabiliyyəti, turşu və amin ədədləri, xüsusi elektrik keçiriciliyi, kinematik özlülüyü təyin edilmiş, onların tərkib və quruluşu İQ-, ^{13}C və ^1H -NMR-spektroskopik üsulları ilə identifikasiya edilmişdir.
- ❖ Stalaqrometrik üsulla komplekslərin və onların oksipropil törəmələrinin qüvvətli səthi-aktivlik xassələri aşkar edilmişdir. Tədqiq olunan maddələr üçün KMQ , Γ_{maks} , Π_{KMQ} , A_{min} , ΔG_{mis}^0 və ΔG_{ads}^0 və digər səthi-aktivlik göstəriciləri təyin olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, olein turşusu əsasında sintez olunmuş komplekslər səthi aktivlik baxımından daha effektivdir. Komplekslərin səthi aktivliyi alifatik yağ turşularının zəncirinin uzunluğu artdıqca yüksəlir. Oksipropil törəmələrinin səthi aktivliyi PO molekullarının əlavə edilməsilə artır.
- ❖ Olein turşusu ilə DEtA arasındakı reaksiyanın dinamikasının tədqiqatları aparılmışdır. Temperaturun 30-50°C intervalında yüksəlməsi ilə reaksiyanın sürəti artır. Göstərilmişdir ki, reaksiya bütün istifadə olunan həlledicilərdə, xüsusilə suda sürətlə gedir.
- ❖ PMEAnın PO ilə oksipropilləşməsi reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqları öyrənilmiş, müvafiq kinetik parametrlər təyin edilmişdir. Reaksiyanın tərtibi təxminən 3, aktivləşmə enerjisi 39.585 kC/mol-dur.
- ❖ OEDA kompleksinin, onun oksipropil törəməsinin və POPPEPA1-in bioparçalanması müxtəlif qatılıqlarda çay suyunda öyrənilmişdir. Komplekslərin bioparçalanması onların oksipropil törəmələrininkinə nəzərən yüksəkdir. Oksipropilen heterozəncirinin uzanması bioloji parçalanmanın azalmasına səbəb olur.
- ❖ Sintez olunmuş komplekslərin, onların oksipropil və xloroksipropil törəmələrinin quru məhsul və durulaşdırılmış məhsul formalarında, müxtəlif duzluluğa malik

sularda (distillə, içməli və dəniz) neftiğma və dispersləmə qabiliyyəti öyrənilmiş və onların əksəriyyətinin yüksək effektivliyə malik olduğu müəyyən edilmişdir. Alifatik zəncirin uzanması ilə neftiğma və neftdispersləmə qabiliyyəti artır. Olein turşusunun kompleksləri digərlərindən daha yaxşı neftiğma və neftdispersləmə qabiliyyətinə malikdir. Oksipropil törəmələri komplekslərin özlərinə nəzərən daha yaxşı neftiğma və dispersləmə qabiliyyəti göstərir. PO manqalarının sayı artdıqca neftiğma effekti artır. Epixlorhidrin manqalarının kompleksə daxil edilməsi də neftiğma və dispersləmə qabiliyyətini yüksəldir. Sintez olunmuş PelTEA, PelDEA və PelMEA komplekslərinin korroziya inhibitorluğu müəyyən edilmişdir. Ən yüksək effektivlik 250 ppm qatılığında müşahidə olunur. Bu komplekslərin inhibitorluğu effektivliyi aşağıdakı sıra üzrə dəyişir: PelTEA> PelDEA> PelMEA.

Dissertasiya materialları üzrə aşağıdakı elmi əsərlər çap edilmişdir:

1. **Тангави А. Х.**, Асадов З. Г., Азизов А. Г., Зарбалиева И. А., Рагимов Р. А. Исследование поверхностных, нефтесобирающих и нефтедиспергирующих свойств новых поверхностно-активных комплексов на основе диэтиламина и высших монокарбоновых алифатических кислот // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2013, том 14, No.1(53), с. 32-39.
2. Asadov Z.H., **Tantawy A.H.**, Zarbaliyeva I.A., Rahimov R. A. Petroleum-Collecting and Dispersing Complexes Based on Oleic Acid and Nitrogenous Compounds as Surface-Active Agents For Removing Thin Petroleum Films From Water Surface // Journal of Oleo Science, (Japan) 2012, V. 61,11, p. 621-630.
3. Asadov Z.H., **Tantawy A.H.**, Zarbaliyeva I.A., Rahimov R. A., Ahmadova G A. Surfactants Based on Palmitic Acid and Nitrogenous Bases For Removing Thin Oil Slicks From Water Surface // Chemistry Journal, (England) 2012, V. 2, No. 4, p. 136-145.
4. Asadov Z.H., **Tantawy A.H.**, Zarbaliyeva I.A., Rahimov R. A. Surface-Active Complexes Based on Stearic Acid and Nitrogenous Compounds as Petroleum-Collecting and Dispersing Agents // Proceedings of Azerb. Techn. University - Fundamental Science. 2012, Vol. XI 42, No. 2, P. 165-170.
5. Асадов З.Г., **Тангави А.Х.**, Рагимов Р.А., Зарбалиева И.А. Синтез и свойства поверхностно-активных комплексов на основе пеларгоновой кислоты и азотсодержащих оснований // Процессы Нефтехимии и Нефтепереработки, 2012, том 13, No.3(51), с. 239-249.
6. Asadov Z.H., **Tantawy A.H.**, Azizov A. H., Zarbaliyeva I.A., Rahimov R.A. Synthesis of Surface-Active Agents Based on Tridecanoic Acid and Nitrogenous

- Bases and Their Petroleum-Collecting and Dispersing Properties // Al-Azhar University Engineering Journal, (Egypt) Dec. 2012, V. 7, No.5, p. 13-25.
7. Asadov Z.H., **Tantawy A.H.**, Azizov A. H., Zarbaliyeva I.A., Rahimov R.A. Synthesis Of New Complexes-Surfactants Based on Fatty Acids and Study of The Effect of Length of Fatty Acid Chain on The Petroleum-Collecting and Surface-Active Properties // Caspian Journal of Applied Sciences Research, (Malayziya) 2013, V.2, No.3, p. 13-23.
 8. **Tantawy A.H.**, Zarbaliyeva I.A., Rahimov R.A., Asadov Z.H. Colloidal-Chemical Parameters of Some New Complexes Surfactants Based on Capric Acid and Nitrogenous Bases / the 50th international conference of the Sumgait State University Dedicated to materials, "Modern problems of monomers and polymers chemistry". October 31-November, 2012, Sumgait, p. 34-42.
 9. Asadov Z. H., Zarbaliyeva I. A., **Tantawy A.H.** Surface Active Complexes on The Bases of Palmitic Acid and Nitrogenous Bases as Chemicals For Removing Thin Petroleum Films From Water Surface / The Eighth International Mamedaliyev Conference in Baku, 2012, Baku, p. 430-431.
 10. Asadov Z.H., Zarbaliyeva I.A., **Tantawy A.H.**, Azizov A.H. Complexes Based on Nitrogen-Containing Compounds and Oleic Acid as Surface Active Agents For Cleaning Water Surface From Thin Petroleum Films / The Republic Scientific Conference dedicated to 100 years jubilee of acad. A. M. Guliyev, 2012, Baku, p. 132.
 11. **Tantawy A.H.**, Asadov Z.H., Zarbaliyeva I.A., Rahimov R.A. Synthesis of Novel Petroleum-Collecting and Petroleum-Dispersing Surfactants Based on Higher Carboxylic Acid and Nitrogenous Compounds For Removing Thin Petroleum Films From Water Surface / Proceedings of The 2nd International Science "Ecology: Problems of Nature and Society" dedicated to the 105th anniversary of the prominent representative of Azerbaijan Science, academician Hasan Aliyev, 2012, Baku, p. 79.
 12. Asadov Z. H., **Tantawy A. H.**, Zarbaliyeva I.A., Rahimov R. A. Synthesis of New Surface-Active Ammonium-Type Complexes Based on Palmitic Acid For Removing Thin Petroleum Films From Water Surface / The 1st Conference on Science Diplomacy and Developments in Chemistry, 2012 Alexandria, Egypt. p.199.
 13. Asadov Z.H., **Tantawy A. H.**, Zarbaliyeva I.A., Rahimov R.A. Synthesis of Surface-Active Agents Based on Tridecanoic Acid and Nitrogenous Bases and Their Petroleum-Collecting and Dispersing Properties / Al-Azhar Engineering Twelfth International Conference, December-25-27, 2012, Cairo, Egypt, PT02.

Ахмед Хамди Тантави Абдел-Монам
Получение и свойства поверхностно-активных веществ на основе высших алифатических монокарбоновых кислот и аминов
Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора философии по химии

РЕЗЮМЕ

Синтезирован ряд поверхностно-активных комплексов на основе различных высших алифатических монокарбоновых кислот линейного строения и азотсодержащих оснований. Получены оксипропильные и хлороксипропильные производные некоторых из синтезированных комплексов путем присоединения к ним оксида пропилена (1, 2, 3 и 4 моля) и эпихлоргидрина (1 и 2 моля). Определены такие физико-химические показатели полученных комплексов и их (хлор)оксипропильных производных, как растворимость в различных растворителях, кислотные и аминные числа, удельная электропроводность и вязкость. Идентификация этих соединений проведена с помощью таких методов, как спектроскопия ^{13}C и ^1H -ЯМР, а также ИК. Поверхностно-активные свойства синтезированных продуктов изучены сталагмометрическим методом. Определены такие поверхностные показатели, как критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), поверхностное давление или эффективность (Π), экономичность, максимальная адсорбция ($\Gamma_{\text{макс}}$), минимальная площадь поверхности, приходящая на молекулу ПАВ ($A_{\text{мин}}$), изменения свободной энергии мицеллообразования ($\Delta G_{\text{миц}}^{\circ}$) и адсорбции ($\Delta G_{\text{адс}}^{\circ}$). Исследована динамика реакции комплексообразования между олеиновой кислотой и диэтиламино. Изучены кинетические закономерности реакции оксипропилирования комплекса пальмитиновой кислоты с моноэтаноламином и определены основные кинетические параметры, в т.ч. энергия активации (39.585 кДж/моль). Суммарный порядок реакции близок к трем. Изучена также биоразлагаемость некоторых комплексов и их оксипропильных производных. Показано, что биоразлагаемость комплексов выше, чем у продуктов их оксипропилирования.

Лабораторными испытаниями полученных ПАВ (в виде сухого продукта и 5%-ных водных растворов) в средах вод с различной минерализацией (дистиллированной, пресной и морской) показана их высокая эффективность в качестве нефтесобирающих и нефтесдиспергирующих реагентов, позволяющих удалять экологически опасные тонкие нефтяные пленки с водной поверхности. Выявлено влияние на нефтесобирающую и нефтесдиспергирующую способность таких факторов, как толщина нефтяной пленки, время «старения» нефти, природа нефти и т.д. Показано, что введение оксипропильных групп оказывает положительное влияние на нефтесобираательные и диспергентные свойства.

Установлено, что комплексы пеларгоновой кислоты с моно-, ди- и триэтаноламином обладают высокой ингибирующей способностью в процессе коррозии стали в водной среде, содержащей минеральные соли и углекислый газ.

Ahmed Hamdy Tantawy Abdel-Monam
Obtaining and Properties of Novel Surfactants based on Higher
Aliphatic Monocarboxylic Acids and Amines
Thesis of the dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in chemistry
Summary

A series of complex surfactants based on different types higher monocarboxylic acids and nitrogen-containing compounds were synthesized. Propoxylation and chloropropoxylation of some synthesized complexes by propylene oxide (1, 2, 3 and 4 moles) and epichlorohydrin (1 and 2 moles) have been carried out. Some physico-chemical indices including solubility in different solvents, acid and amine numbers, electro-conductivity and viscosity of the synthesized complexes and their propoxylates were determined. The synthesized complexes and propoxylated compounds were identified by spectroscopic tools such as IR, ^{13}C and $^1\text{H-NMR}$ spectra. Surface-active properties (interfacial tension) of the obtained complexes were investigated by stalagmometric method. Surface properties studied included critical micelle concentration (CMC), effectiveness or surface pressure (Π), maximum surface excess (Γ_{max}), and minimum surface area (A_{min}). Free energies of micellization (ΔG_{mic}^0) and adsorption (ΔG_{ads}^0) were calculated. Dynamics studies of reaction between oleic acid and diethylamine have been done at different temperatures and solvents. Kinetics of PMEA propoxylation reaction at different concentration of PMEA and PO, different temperatures was studied. The results showed that the reaction is of approximately third order, main kinetic parameters including activation energy of the reaction propoxylation calculated (39.585 kJ/mol). The biodegradability of some synthesized complexes and propoxylated surfactants in river water at different concentrations has also been studied. From the results, it is noticed that the bio/degradability of the synthesized complexes is higher than that of their propoxylation.

Petroleum-collecting and petroleum-dispersing properties of the synthesized, propoxylated and chloropropoxylated complexes in diluted and undiluted form in waters of varying salinity (distilled, fresh and sea waters) have been studied. It has been shown that they are effective petroleum-collecting and petroleum-dispersing agents capable to remove environmentally dangerous thin petroleum films from the water surface. It has been revealed that introduction of propoxy-groups favours further improvement of petroleum-collecting and dispersing capacity. Influence of such factors as thickness and "age" of petroleum film, nature of petroleum, etc, on petroleum-collecting and dispersing properties were studied. It was found that complexes of pelargonic acid with mono-, di- and triethanolamine are effective inhibitors against steel corrosion in the aqueous media containing NaCl and CO_2 .

Ahmed hamdy

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ИМ.
АКАДЕМИКА Ю.Г.МАМЕДАЛИЕВА**

На правах рукописи

АХМЕД ХАМДИ ТАНТАВИ АБДЕЛ-МОНАМ

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ
ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ВЫСШИХ АЛИФАТИЧЕСКИХ
МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И АМИНОВ**

Специальность: 23 14.01– Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени доктора философии
по химии**

Баку-2013