UOT 665.622.4

HETEROTSİKLİK AMİNLƏRİN KOMPLEKS DUZLARININ ALINMASI VƏ TƏDQİQİ

A.F. Əkbərova, Ə.D. Ağa-zadə, M.E. Əlsəfərova, A.M. Səmədov, X.İ. Həsənov

SOCAR, "Neftqazelmitədqiqatlayihə" İnstitutu
AZ 1029 Bakı, H.Əliyev pr., 121, e-mail: x.qasanov58@gmail.com

Morfolin, piperidin və piridinin turş mühitdə olein turşusu ilə dördlü amin kompleks duzları sintez edilmiş, tərkib və quruluşları müəyyənləşdirilmişdir. Alınan duzların metanolda 75%-li məhlulları yeni deemulsasiyaedici kompozisiyalar kimi öyrənilmişdir. Kompozisiyaların yüksək özlülüklü su-neft emulsiyalarını maksimum susuzlaşdırmaq xassəsinə malik olması müəyyən edilmişdir. Təklif olunan kompozisiyalar az miqdarda, qısa müddətdə yüksək effektlilik göstərməklə yanaşı hal-hazırda tətbiq olunan analoqlarından bütün parametrlərinə görə üstünlük təşkil edirlər.

Açar sözlər: *dördlü aminlər, morfolin, piridin, piperidin, laprol, olein turşusu, susuzlaşdırma, deemulqator*

DOI: https://doi.org/10.32737/2221-8688-2018-4-559-563

GİRİŞ

Mühüm fiziki-kimyəvi və antimikrob xassəsinə malik olan dörlü ammonium duzları sənayenin, kənd təsərrüfatının və tibbin müxtəlif sahələrində geniş istifadə olunur.

Səthi aktiv dördlü aminlərin dezinfeksiyaedici, isladıcı, köpükəmələgətirici, korroziya əleyhinə və hidrofoblaşdırıcı kimi xassələrə malik olduqları məlumdur [1-5]. Dördlü ammonium duzları məlum dezinfeksiyaedici preparatlardan xlor, fenol və natrium hipoxloriddən fərqli olaraq suda yaxşı həll olurlar, iysizdirlər, hətta çox duru məhlulları belə güclü antimikrob xassə göstərir, orqanizm üçün də zərərli deyillər.

Təqdim olunan işdə əsas məqsəd müxtəlif aminlərin ali yağ turşuları ilə ammonium duzlarının alınması, fiziki-kimyəvi xassələrini, quruluşunu müəyyənləşdirərək onların neft sənayesində istifadəsinin mümkünlüyünü tədqiq etməkdən ibarətdir. Bu məqsədlə morfolinin, piperidinin və piridinin ali yağ turşuları ilə kompleks duzları alınaraq tərkib və quruluşları həmçinin digər mühüm xassələri tədqiq edilmişdir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

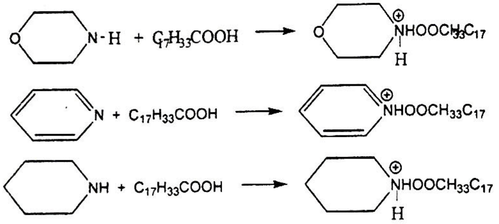
Olein turşusunun götürülən aminlərlə kompleks duzları müxtəlif nisbətlərdə eyni üsulla sintez edildiyindən nümunə üçün onlardan yalnız birinin sintezinin gedişi ətraflı verilmişdir. Digər aminlərin iştirakı ilə gedən sintezdə isə yalnız reaksiyaya daxil olan maddələrin nisbətləri və alınan maddələrin şərti adlarının verilməsi məqsədəuyğun hesab edilimişdir.

Sintezin gedişi. Mexaniki qarışdırıcı ilə təhciz olunmuş ağzı kip bağlı kolbaya 52,27 q morfolin (C_4H_9NO) yerləşdirilir və müntəzəm qarışdırılmaq şərti ilə üzərinə 112.98 q olein turşusu ($C_{17}H_{33}COOH$) əlavə edilir. Qeyd etmək lazımdır ki, morfolinin miqdarı turşuya nisbətən 0.5 mol artıq götürülür. Reaksiya qarışığı 60^0C-də 2-2.5 saat ərzində fasiləsiz qarışdırılır. Reaksiya başa çatdıqdan sonra alınan maddə otaq temperaturunadək soyudulduqda bərk kütləyə çevrilir. Sintez edilmiş yeni maddə şərti olaraq OTMK kimi adlandırılır.

Qeyd etmək lazımdır ki, alınan kompleks duzlar əsasında hazırlanmış deemulsasiyaedici kompozisiyaların tərkibinə dördlü aminlər metanolda 75%-li məhlul şəklində daxil olurlar. Ona görə də bütün hallarda alınan bərk kütlələr metanolda həll

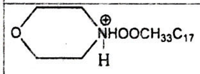
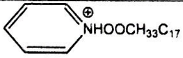
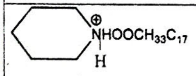
edilərək məhlul halına keçirilir və hesablamalarda 75%-li məhlul kimi götürülərək kompozisiyalar hazırlanılır.

Morfolinin olein turşusu ilə qarşılıqlı təsir reaksiyasının getmə şərait və şərti piperidin və piridin hetereotsiklik aminləri üçün də eyni ilə təkrarlanaraq müvafiq ammonium duzları alınır və OTPPK və OTPK kimi adlandırılır. Hetereotsiklik aminlərin olein turşusu ilə alınan ammonium duzlarının reaksiya tənliklərini qısa şəkildə aşağıdakı kimi göstərmək olar.



Qeyd olunan aminlərin olein turşusu ilə alınmış kompleks duzlarının tərkib və quruluşları müasir fiziki-kimyəvi üsullarla tədqiq edilmişdir. Hər üç kompleks duzun element analizinin nəticələri və onların metanolda 75%-li məhlullarının bəzi fiziki parametrlərinin göstəriciləri müvafiq olaraq cədvəl 1 və 2-də verilmişdir.

Cədvəl 1. Element analizinin nəticələri

Kompleks duzlar	C		H		N	
	Tapılıb	Hesablanıb	Tapılıb	Hesablanıb	Tapılıb	Hesablanıb
 (OTMK)	71.36	71.55	11.40	11.64	3.58	3.79
 (OTPK)	75.29	75.21	12.51	12.25	3.72	3.81
 (OTPPK)	76.31	76.46	10.58	10.79	3.72	3.87

Cədvəl 2. Kompleks duzların məhlullarının fiziki göstəriciləri

Komleks duzlar	Kinematik özlülük, mm^2/s	Dinamik özlülük, mPa·s	Sıxlıq, q/sm^3
OTMK	99.572	93.548	0.9395
OTPK	19.761	17.765	0.8990
OTPPK	5.2577	4.6698	0.8882

NƏTİCƏLƏRİN TƏHLİLİ

Yeni sintez edilmiş kompleks duzların quruluşu başlanğıcda sintez üçün götürülmüş sərbəst heterotsiklik aminlərin və olein turşusunun qeydə alınmış İQ-spektrlərinin nəticələri ilə müqayisəli öyrənilmişdir. Belə ki, sərbəst piperidin və morfolin molekullarının İQ-spektrində ν_{NH} qrupuna məxsus udulma zolaqları müvafiq olaraq 3347 və 3350 sm^{-1} udulma zonasında müşahidə edilir. Qeyd olunan udulma zolaqları ədəbiyyat materialları ilə də eynilik təşkil edirlər [6]. Morfolin molekulunun İQ-spektrində halqa titrəyişi (δ_{C-H}) 1650-1580 piridin üçün 1580-1550 və piperidin üçün isə 1510-1480 sm^{-1} udulma zonasında müşahidə olunur. Qeyd olunan hetereotsiklik aminlərin turş mühitdə protonlaşmasından sonra yuxarıda göstərilən udulma zolaqları kompleks duzların İQ-spektrlərində müşahidə olunan 3440 və 3400 sm^{-1} intensivlikli geniş udulma zolaqları ilə əvəz olunmuşdur. Hər üç kompleks duzun İQ-spektrində cüzi dəyişikliyi nəzərə almasaq müşahidə edilən 1565, 1540 və 1500 sm^{-1} udulma zolaqları azotlu hetereotsikllərin müvafiq olaraq C=C və C−C rabitələrinə aid edilmişdir. Altıüzvlü azotlu hetereotsikllərin İQ-spektrində 1605 sm^{-1} daimi udulma zolağının olması şərti ilə müşahidə edilən dörd udulma zolaqları kompleks duzların İQS-də praktiki olaraq dəyişilməz qalmışdır. Duzların İQS-də qeydə alınan 1596, 1604 və 1612 sm^{-1} udulma zolaqları deprotonlaşmış karboksil qrupunun C=O rabitəsinə aid edilmişdir. Hər bir valent rabitəsinə aid edilən udulma zolaqları ədəbiyyat materialları ilə də təsdiqlənir [7]. Beləliklə götürülən hər üç azot tərkibli heterotsiklik aminlər xüsusi şəraitdə olein turşusu ilə protonlaşaraq dördlü amin şəklində kompleks duzlar əmələ gətirirlər.

Yeni sintez edilmiş dördlü aminlər əsasında hazırlanmış kompozisiyalar laboratoriya şəraitində yüksək özlülüklü su-neft emulsiyalarının susuzlaşdırılması məqsədilə sınaqdan keçirilmişdir.

Su-neft emulsiyalarının parçalanması üçün tərkiblərin hazırlanması eyni qaydada müxtəlif kütlə nisbətlərində aparılmışdır. Kompozisiyaların hazırlanmasının ümumi üsulu aşağıdakı kimi verilmişdir.

Kimyəvi stəkana həm suda həm də neftdə müəyyən miqdar qeyri-ionogen səthi aktiv maddə olan laprol tökülür və onların üzərinə metanol əlavə edilir. Bircins qarışıq əmələ gələnə qədər maqnit qarışdırıcısında qarışdırılır. Hazırlanmış qarışıqdan 97 q götürülür, üzərinə yeni sintez edilmiş kompleks duzların 75%-li metanol məhlulundan 3q əlavə edilir və bircins qarışıq əmələ gələnə qədər qarışdırılır. Bu üsulla hər bir kompleks duz üçün ayrı-ayrılıqda kompozisiya qarışığı hazırlanır.

Hazırlanmış kompozisiya qarışıqlarının deemulqator kimi fəallığı su-neft emulsiyalarının susuzlaşdırılması məqsədilə məlum üsullarla [8] sınaqdan keçirilmişdir. Sınaqları aparmaq üçün təklif olunan deemulqatorlar su-neft emulsiyasına müəyyən dozalarla əlavə edilərək termostatda seçilmiş şəraitdə müəyyən müddət saxlanılır. Deemulsasiyadan sonra neftdə qalıq suyun miqdarı Dina-Stark üsulu ilə təyin edilmişdir [ГОСТ-2477-2014].

Hazırlanmış kompozisiya qarışıqları Neft Daşları və N.Nərimanov adına NQÇİ yataqlarından götürülmüş davamlı su emulsiyalarından istifadə etməklə in vitro sınaqdan keçirilmişdir.

Qeyd olunan yataqlardan götürülmüş su-neft emulsiyalarında suyun miqdarının müvafiq olaraq 26.2 və 35.5% olduğunu nəzərə alaraq deemulsasiya prosesi 40 və 55 ^0C temperaturda aparılmışdır. Təklif olunan yeni tərkiblər Neft daşları NQÇİ-dən götürülmüş su neft emulsiyasına 1 saatda 20 q/t, 0.5 saatda isə 30 q/t, N.Nərimanov adına

NQÇİ-dən götürülmüş su-neft emulsiyalarına isə 2 saatda 100-140 q/t miqdarında verilmişdir. Deemulsasiyaedici reagent verildikdən sonra yataqlardan götürülmüş su-neft emulsiyalarında (26.2, 35.5%) qalıq suyun miqdarı müvafiq olaraq 0.17 və 0.06 % təşkil etmişdir. Bu isə neftdə qalıq suyun miqdarına qoyulan tələbə tam uyğundur [ГОСТ-2477-2014]. Həmin yataqlarda hal-hazırda tətbiq olunan deemulqatorların nəticələri bizim aldığımız nəticələrlə müqayisədə texniki şərtlərin tələblərinə cavab vermədiyi məlum olmuşdur.

Beləliklə, alınmış yeni kompozisiya qarışıqları analoqlarından fərqli olaraq yerli xammal əsasında alınmış və su-neft emulsiyalarını maksimum susuzlaşdırmaq qabiliyyətinə malik olub, neftin hazırlanması, emalı və susuzlaşdırılması üçün istifadə oluna bilər.

REFERENCES

1. Egorova I.Ju. Preparation of alkyl aromatic derivatives of quaternary ammonium. *Vestnik Tv. GU., seriya Himiya - Tver State University news*. 2012, no.13, pp. 71-75. (In Russian).
2. Abramzon A.A., Zajchenko L.P., Fajngol'd S.I. Surface active substances. Synthesis, analysis, properties. Leningrad: Himiya Publ., 1988, 200 p. (In Russian).
3. Lange K.R. Surfactant: Synthesis, properties, analysis, application. Sankt-Peterburg, Professiya Publ., 2007, 240 p. (In Russian).
4. Rubcov M.V., Bajchikov A.G. Synthetic chemical and pharmaceutical preparations. Moscow: Medisina Publ., 1971, 290 p.
5. Abramzon A.A., Bocharov V.V. et al. Surfactants: Handbook. Leningrad: Himiya Publ., 1979, 376 s.
6. Aniskov A.A., Varshalomidze I.Je. et al. Determination of the structure of carboxy- and heterocyclic compounds by spectral methods. Saratov: Nauka Publ. 2010, 243 p.
7. Vasil'ev A.V., Grinenko E.V., Shhukin A.O., Fedulina T.G. Infrared spectroscopy of organic and natural compounds. Sankt-Peterburg, 2007, 54 p. (In Russian).
8. Levchenko D.N., Bergshtejn N.V., Hudakova A.D., Nikolaev N.M. Emulsions of oil with water and methods for their destruction. Moscow: Himiya publ., 1967, 200 p.

SYNTHESIS AND STUDY OF COMPLEX HETEROCYCLIC AMINE SALTS

A.F. Akberova, A.D. Agha-zadeh, M.E. Alsafarova, A.M. Samedov, Kh.I. Hasanov

SOCAR'S Oil and Gas Research and Design Institute
H.Aliyev ave., 121, AZ 1029 Baku, Azerbaijan; e-mail: x.qasanov58@gmail.com

Quaternary aminocomplex morpholine, piperidine and pyridine salts with oleic acid were obtained in acid medium. Their composition and structure are defined by various physic chemical methods. Quaternary aminocomplex morpholine, piperidine and pyridine salts with oleic acid were obtained in acid medium, their composition and structure defined. It has been proved that in an acidic medium the protonation of nitrogen atoms of these heterocyclic amines occurs in all cases. Heterocyclic amines are protonated and ligands occupy the outer sphere as cations. All three nitrogen-containing heterocyclic amines are protonated under special conditions with oleic acid and form complex salts in the form of a quaternary amine. The salts obtained are readily soluble in various polar and nonpolar solvents. 75% methanol solutions were prepared from the resulting complex salts and new composite mixtures obtained on their basis. The composite mixtures possess maximum dehydrating properties. The composite mixtures demonstrate high effectiveness in small amounts and brief period as compared with existing analogues.

Keywords: *quaternary amines, morpholine, pyridine, piperidine, laprol, oleic acid, dehydration, demulsifier*

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОВ

А.Ф. Акберова, А.Д. Ага-заде, А.М. Самедов, М.Е. Алсафарова, Х.И. Гасанов

Научно-исследовательский проектный институт Нефтегаз, SOCAR
AZ 1029 Баку, пр.Г.Алиева, 121, e-mail: x.qasanov58@gmail.com

Получены четвертичные аминокомплексные соли морфолина, пиперидина, пиридина с олеиновой кислотой в кислой среде и установлены их состав и строение. Из полученных комплексных солей приготовлены 75%-ные растворы в метаноле и на их основе получены новые композиции. Установлено, что полученные композиции обладают максимальными обезвоживающими свойствами. Представленные композиционные смеси в малом количестве за короткое время показывают высокую эффективность по сравнению с существующими аналогами.

Ключевые слова: *четвертичные амины, морфолин, пиридин, пиперидин, лапрол, олеиновая кислота, обезвоживание, деэмульгатор*