

UOT 547.057

BƏZİ NEFT TURŞULARI FRAKSIYALARININ ETİLENQLİKOLLA TERMİKİ TAM EFİRLƏŞMƏSİ VƏ ALINAN EFİRLƏRİN PLASTİFİKATOR KİMİ XASSƏLƏRİ

Z.E.Bayramova, A.M.Məhərrəmov, X.A.Qarazadə, A.H.Lütfəliyev, M.N.Məhərrəmov

Bakı Dövlət Universiteti
AZ 1148 Bakı, Z.Xəlilov küç., 23; e-mail: info@bsu.az

Bəzi neft turşuları fraksiyalarının etilenqlikolla tam termiki efirləşməsi üçün optimal şərait müəyyən edilmiş və alınan diefirlər linoleumların alınmasında plastifikator kimi tədqiq edilmişdir. Açar sözlər: neft turşuları, etilenqlikol, termiki efirləşmə, plastifikator, karbon turşusu, spirtlər.

Neft turşuları böyük təbii ehtiyata malik olduğundan onların praktiki tətbiq sahələrinin öyrənilməsi aktual problem olaraq qalır. Odur ki, əvvəlki işlərin [1-6] davamı olaraq neft turşularının 150-175⁰C/2 mm və 175-195⁰C/2 mm nisbətən yüksək və geniş fraksiyaları etilenqlikolla termiki tam efirləşdirilmiş və alınan efirlərin plastifikator kimi xassələri öy-

rənilmişdir. Göstərilən neft turşuları fraksiyaları "Azərneftyağ" istehsalat birliyindən götürülən, turşuluq ədədi 190 mq KOH/q və orta molekul kütləsi (M_{orta}) 295 olan neft turşuları qarışığının distilləsindən ayrılmışdır. Fraksiyalı distillənin nəticələri və ayrılan fraksiyaların bəzi göstəriciləri 1-ci cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 1. İlkin neft turşuları qarışığının fraksiyalaşmasından ayrılan fraksiyalar və onların bəzi göstəriciləri

Fraksiyalar, ⁰ C/2 mm	Çıxımları, %	Turşuluq ədədi, mq KOH/q	d_4^{20}	n_D^{20}	M_{orta}
Q _{baş} -150	10	275.5	0.9680	1.4720	205
150-175	35	260.9	0.9703	1.4770	215
175-195	25	227.8	0.9745	1.4850	245
Kub qalığı	28.5	208	-	-	-
İtki	1.5	-	-	-	-

İlkin neft turşuları qarışığının və ayrılan fraksiyaların quruluşu spektroskopik (İQ və NMR) üsulla araşdırılmışdır. İlkin neft turşuları qarışığının İQ spektri onun karbon turşularından ibarət olmasını təsdiq edir: 2800-3200 sm⁻¹ sahədə hidrogen əlaqəsi ilə əlaqəli OH qrupun valent rəqslərinə müvafiq intensiv geniş udulma zolağı, 1700-1725 sm⁻¹ sahədə isə -C=O qrupun valent rəqslərinə uyğun intensiv dar zolaq müşahidə edilmişdir. Ayrılan 150-175 ⁰C/2 mm və 175-195 ⁰C/2 mm neft turşuları fraksiyalarının NMR ¹H spektrlərində müşahidə olunan siqnallar

(DMSO-d₆, δ, m.h.): 0.81 m.h. (CH₃), 2.22-2.23 m.h. (HC-COOH), 11.80 m.h. (-COOH).

150-175 ⁰C/ 2mm və 175-195 ⁰C/2 mm neft turşuları fraksiyaları etilenqlikolla termiki üsulla tam efirləşdirilmişdir. Reaksiya əmələ gələn suyun tədricən ayrılması və suyun ayrılmaması şəraitində polad ampulada aparılmışdır. Reaksiyanın gedişinə müxtəlif amillərin təsiri öyrənilərək optimal reaksiya şəraiti müəyyən edilmişdir. 150-175 ⁰C/ 2mm neft turşuları fraksiyasının etilenqlikolla tam efirləşməsi reaksiyasının gedişinə müxtəlif amillərin təsiri 2-ci cədvəldə göstərilmişdir.

Cədvəl 2. 150-175 °C/ 2mm neft turşuları fraksiyasının etilenqlikolla termiki tam efirləşməsi reaksiyasının gedişinə müxtəlif amillərin təsiri

Reaksiya üçün götürülmüşdür, q		Reaksiyanın şəraiti			Tam efirin çıxımı, %
Neft turşuları fraksiyası	Etilenqlikol	Temperatur, °C	Turşunun etilenqlikolla mol nisbəti	Reaksiyanın aparılma vaxtı, saat	
53.7	6.2	100	2.5:1	5	30.0
53.7	6.2	125	2.5:1	5	56.5
53.7	6.2	150	2.5:1	5	74.5
43.0	6.2	150	2:1	5	31.0
64.5	6.2	150	3:1	5	80.0
53.7	6.2	150	2.5:1	2	55.5
53.7	6.2	150	2.5:1	4	70.0
53.7*	6.2	150	2.5:1	5	50.0

* - reaksiya suyun ayrılması şəraitində aparılmışdır.

Cədvəldən göründüyü kimi, 100°C temperaturda efirləşmə zəif gedir və turşunun etilenqlikolla 2.5:1 mol nisbətində reaksiya 5 saat aparıldıqda efirin çıxımı 30%-dən artıq olmur. Temperatur 125°C-yə qədər artırıldıqda reaksiyanın sürəti əhəmiyyətli dərəcədə artır və efirin çıxımı 56.5%-ə qədər yüksəlir, reaksiya 150 °C-də çıxım 74.5% təşkil edir. Turşunun etilenqlikolla mol nisbəti 2:1-dən 3:1-ə qədər dəyişdirilməsi ilə müəyyən edilmişdir ki, mol nisbəti 2:1 olduqda efirin çıxımı 31%-ə qədər azalır, 3:1 mol nisbətində isə 80%-ə qədər yüksəlir. Reaksiyanın aparılma vaxtının efirin çıxımına təsiri də öyrənilmişdir. Bu məqsədlə 150 °C-də və turşunun etilenqlikolla 2.5:1 mol nisbətində reaksiyanın aparılma vaxtı 2 saatdan 5 saata kimi dəyişdirilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, reaksiya 2, 4 və 5 saat ərzində aparıldıqda efirin çıxımı uyğun olaraq 55.5; 70.0 və 72% təşkil edir. Beləliklə, müəyyənləşdirilmişdir ki, optimal reaksiya şəraiti aşağıdakı kimidir: temperatur 150 °C, turşunun etilenqlikolla mol nisbəti 3:1 və reaksiyanın aparılma vaxtı 5 saat. Göstərilən şəraitdə 150-175°C/2 mm neft turşuları fraksiyasının etilenqlikolla tam efirinin çıxımı ~80% təşkil edir. Daha sonra müqayisə etmək məqsədilə göstərilən optimal

şəraitdə efirləşmə əmələ gələn suyun ayrılması ilə aparılaraq müəyyən edilmişdir ki, bu zaman efirin çıxımı ~50% təşkil edir.

Əvvəlki [1] işdə bizim tərəfimizdən müəyyən edilmişdir ki, 120°C-də karbon turşusunun metil və etil spirtləri ilə termiki efirləşməsi suyun ayrılması ilə aparıldıqda müvafiq efirlər 85-90 % çıxımla alınır. Lakin yuxarıda qeyd edildiyi kimi, 150-175 °C/ 2 mm neft turşuları fraksiyasının etilenqlikolla efirləşməsi suyun ayrılması ilə aparıldıqda efirin çıxımı 25% azalaraq 50% təşkil edir. Bu fakt neft turşuları fraksiyasının etilenqlikolla reaksiyasının yuxarı (~150°C-də) temperaturda aparılması və tam efirləşmə zamanı suyun bir qədər çox ayrılması ilə əlaqədar əmələ gələn efirin hidrolizə məruz qalmasını göstərir. Digər tərəfdən biratomlu spirtlərdən fərqli olaraq etilenqlikolla efirləşmənin nisbətən yüksək temperaturda (150°C) getməsi etilenqlikolda oksigen atomlarının nukleofililiyinin nisbətən az olması ilə izah oluna bilər (metil spirtinin və etilenqlikolun pK_a uyğun olaraq 15.5 və 14.18 təşkil edir). 175-195 °C/2 mm turşuları fraksiyasının etilenqlikolla efirləşməsinin gedişinə də bəzi amillərin təsirləri öyrənilmişdir (cədvəl 3).

Cədvəl 3. 175-195 °C/ 2mm neft turşuları fraksiyasının etilenqlikolla tam efirləşməsinə müxtəlif amillərin təsiri

Reaksiya üçün götürülmüşdür, q		Reaksiyanın şəraiti			Tam efirin çıxımı, %
Neft turşuları fraksiyası	Etilenqlikol	Temperatur, °C	Turşunun etilenqlikola mol nisbəti	Reaksiyanın aparılma vaxtı, saat	
61.5	6.2	110	2.5:1	5	26.9
61.5	6.2	120	2.5:1	5	52.2
61.5	6.2	130	2.5:1	5	59.7
61.5	6.2	140	2.5:1	5	66.8
61.5	6.2	150	2.5:1	5	71.9
61.5	6.2	160	2.5:1	5	75.0
73.5	6.2	150	3:1	5	77.5
73.5	6.2	150	3:1	4	72.0
73.5	6.2	150	3:1	2	60.2

Cədvəldən göründüyü kimi, neft turşularının 175-195 °C/ 2mm fraksiyasının etilenqlikolla efirləşməsinin müxtəlif amillərdən asılılıq qanunauyğunluqları 150-175 °C/ 2mm turşu fraksiyasının efirləşməsi zamanı müşahidə olunanlara uyğundur. Müvafiq şəraitdə aparılan təcrübələrin nəticələri göstərir ki, hər iki neft turşusu fraksiyası etilenqlikolla efirləşməyə praktiki olaraq eyni aktivliklə daxil olur. Optimal şəraitdə (temperatur 150 °C, turşunun etilenqlikola mol nisbəti 3:1 və reaksiyanın aparılma vaxtı 5 saat) 150-175 °C/ 2mm və 175-195 °C/ 2mm neft turşusu fraksiyalarının etilenqlikolla tam efirin çıxımı uyğun olaraq 80,0 və 77,5% təşkil edir.

150-175 °C/ 2mm və 175-195 °C/ 2mm neft turşuları fraksiyalarının etilenqlikolla tam efirləşmə məhsullarının İQ spektrində 1050, 1250 və 1730 sm^{-1} sahələrdə C-O və C=O valent rəqslərinə uyğun intensiv udulma zolağı müşahidə olunmuşdur. NMR ^1H spektrdə metil- və metilen qruplarının protonları uyğun olaraq δ 0,83 m.h. və δ 1,19 m.h. multipletlər, C-O-CH₂-CH₂O-C- fragmentinin ekvivalent protonları isə δ 4,11 m.h. singlet kimi müşahidə edilmişdir.

150-175 °C/ 2mm və 175-195 °C/ 2mm neft turşuları fraksiyalarının etilenqlikolla tam efirləri linoleumun alınmasında plastifikator – yumşaldıcı kimi istifadə olunmuşdur. Sınaq işləri birqatlı linoleumun alınması resepti üzrə aparılmışdır. Bu məqsədlə aşağıdakı tərkibdə qarışıq hazırlanmışdır (%): PVX qətranı 36.6 (suspensiyalı 25.6, emulsiyalı 11.0), təcrübə və dioktilftalat plastifikatorları – hər birindən 9.7, titan dioksid – 4.1, kalsium stearat – 0.4, boyaq – 0.16, asbest – 39.34. Kompozisiya 25 °C-də laboratoriya qarışdırıcı cihazda qarışdırılır, sonra 135 °C-də 5-7 dəqiqə ərzində yastılanır. Hazırlanmış təbəqə yastılıcdan götürülür və 2 saat otaq temperaturunda saxlanılır. Sonra hər yastılanmış təbəqədən kəsiklər götürülərək onların fiziki-mexaniki göstəriciləri təyin edilir. Alınan nəticələr 4-cü cədvəldə göstərilmişdir.

Cədvəlin göstəricilərindən aydındır ki, neft turşuları 150-175 °C/ 2mm və 175-195 °C/ 2 mm fraksiyalarının etilenqlikolla tam efirləri birqatlı linoleumların alınmasında plastifikator – yumşaldıcı kimi 50% həmin məqsəd üçün plastifikator-yumşaldıcı kimi istifadə olunan yüksək qiymətli dioktilftalatı əvəz edə bilər.

Cədvəl 4. Təcrübə plastifikator və dioktilftalat (1:1 kütlə) iştirakında alınan birqatlı linoleumun fiziki-mexaniki göstəriciləri

Göstəricilər	14632-79 QOST-a görə norma	Alınan linoleum
Mütləq deformasiya	< 0.60	0.55
Mütləq qalıq deformasiya (mm)	< 0.25	0.23

Xətti ölçülərin dəyişilməsi (%)	< 0.5	0.5
Qalınlıq (mm)	< 1.2±0.2	1.2
Elastiklik	Çat yoxdur	Çat yoxdur
Işığa qarşı davamlılıq	Dəyişilməməlidir	Dəyişilmir

Ə D Ə B İ Y Y A T

1. Məhərrəmov M.N., Məhərrəmov H.X., Lütəliyev A.H., Mahmudova X.A. Pelarqon turşusunun bəzi biratomlu doymuş spirtlərlə termiki efirləşdirilməsi. // Bakı Universitetinin xəbərləri, təbiət elmləri seriyası. 2001. №1, səh.32-35.
2. Магеррамов А.М., Магеррамов М.Н., Ализаде Г.И., Махмудова Х.А. Термическая этерификация карбоновых кислот этиленгликолем. // Химия и химическая технология. 2004. Т.47. №8. С.154-158.
3. Магеррамов А.М., Магеррамов М.Н., Махмудова Х.А., Ализаде Г.И. Синтез N-замещенных оксазолидинов и морфолинов. // ЖПХ. 2005. Т.78. №8. С.1324-1328.
4. Məhərrəmov M.N., Zeynalov S.D., Nəzərov Ş.İ. və b. // Poladın korroziyasının ingibitoru, İxtira, № 2008 0155(31.03.2008).
5. Магеррамов А.М., Магеррамов М.Н., Алиев И.А. и др. Дегидрогалогенирование галогеналкиларенов в синтезе алкенил-ароматических углеводородов. // ЖОрХ. 2012. Т.48. №2. С.300-302.
6. Байрамова З.Э., Магеррамов А.М., Магеррамов М.Н. и др. Об этерификации карбоновых кислот спиртами. // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. 2012. Т.55. №1. С.115.

**ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИЭТЕРИФИКАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТЯНЫХ
КИСЛОТ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ И ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА
ПОЛУЧЕННЫХ ЭФИРОВ**

З.Э.Байрамова, А.М.Магеррамов, Х.А.Гаразаде, А.Г.Лютфалиев, М.Н.Магеррамов

Установлены оптимальные условия получения диэфиров этиленгликоля и изучены их пластифицирующие свойства.

Ключевые слова: нефтяные кислоты, этиленгликоль, термическая этерификация, пластификатор, карбоновые кислоты, спирты.

**THERMAL DIESTERIFICATION OF SOME FRACTIONS OF OIL ACIDS BY
ETHYLENGLYCOLE AND PLASTIFICATION PROPERTIES
OF ETHERS OBTAINED**

Z.E.Bajramova, A.M.Magerramov, H.A.Garazade, A.G.Ljutfaliev, M.N.Magerramov

Optimum conditions of ethylenglycole diethers production have been established and their plastification properties examined.

Keywords: oil acids, ethylenglycole, thermal etherification, softener, karboxilic acids, alcohols

Redaksiyaya daxil olub 19.05.2012.