

НАФТЕН ТУРШУЛАРЫНИН БЯЗИ ЕФИРЛЯРИНИН ПЛАСТИФИКАТОР КИМИ СИНТЕЗИ

Ф.С. Дадашова

*Екологийя Тябии Сярвятляр Назирлийи
Щидрометеорологийя Елми Тядгигат Институту*

Мягалья «Мылонафт» ясасында нафтен туршуларыни етилен- вя пропиленгликол ефирляринин синтез цсулуна щяср олунмушдур. Муяйийан едилмишдир ки, 190⁰С температурда, реаксийанын 120 дягизя даваметмя мцддятиндя вя компонентлярин (калсиум нафтенат : 1,2- дихлоретан) 1:1,2 мол нисбятиндя 76.6 % чыхымла нафтен туршуларын етиленгликол ефирляри, 200⁰С температурда, реаксийанын 180 дягизя даваметмя мцддятиндя вя компонентлярин 1:1 мол нисбятиндя ися 80.0% чыхымла пропиленгликол ефирляри алыныр. Нафтен туршуларыни β -фенилетил ефирини ися компонентлярин (нафтен туршулары : β - фенилетил спирти) 1:1 мол нисбятиндя 120 - 130⁰С температурда 2 саат мцддятиндя 93% чыхымла синтез етмяк мцмкцндир. Алынан ефирлярин физики –кимийави хассяляри тьяйин едилярк пластификатор кими истифадяси тьяклиф едилмишдир.

Кимйа сянайеси сцрятля инкишаф етдикя полимер материалларда олан тьялабат эцнц–эцндян артыр. Мялумдур ки, полимер материалларын еластиклийини, пластиклийини, шахтайа, истийя, гялявийя, суйа, ишыьа давамлылыьыны артырмаг мягсядяля онлара пластификаторлар ялавя едилир [1 – 4].

Республикамызда щям нефтдян щям дя буруг суларындан айрылан нафтен туршулары вя дихлоретан ясасында нафтен туршуларынын гликол ефирляри алынмыш вя «АНАЗ», «Пластизан-25», «Пластизан-30» маркасы ады алтында пластификатор кими поливинилхлорид, линолиум, лак–бойа материаллары истещсалында, дяри–эюн сянайесиндя истифадя едилмишдир [2].

Нафтен туршуларыни гликол ефирляринин практики ящямийятини вэ тьялябаты нязря алараг йерли хаммал ясасында (дихлоретан етилэндэ

этиленхлорщидринин алынмасы просесиндя ялавя мящсул кими алыныр) onlarin йени цсулла алынмасы *istigamətində tədqiqatlar* давам етдирлимишдир [5].

Тягдим олунан мягальдя нафтен туршуларынын бязи ефирляринин синтез просеси верилмишдир. Нафтен туршуларыни гликол ефирляри мялум алынма цсулундан фяргли олараг «мылонафт» ясасында алынмышдыр.

«Мылонафт»дан гилкол ефирляринин алын- масы просеси ики мярщяля цзря апарылмышдыр.

1. «Мылонафт»дан калсиум нафтенатларын синтези
«Мылонафт"ын цзяриня 80⁰С температурда интенсив гарыщдырмагла 2%-ли СаСл₂ мящлулу дамсы –дамсы верилмиш вя реаксийа ики саата баша чатмышдыр:

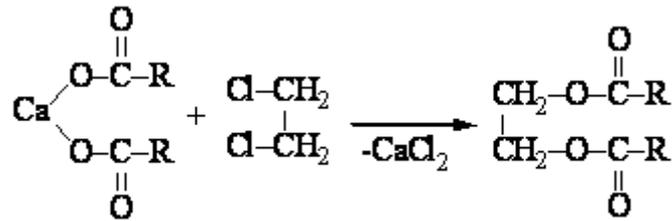


Реаксийа баша чатдыгдан сонра чюкцнтц сцзцлярк айрылмыш, гурудулмуш вя нятысядя 99.3% чыхымла (106.7г) тямиз калсиум нафтенат алынмышдыр.

2. Калсиум нафтенатлар ясасында нафтен туршуларынын гликол ефирляринин синтези.

Калсиум нафтенатлардан нафтен туршуларынын гликол ефирляринин алымасы просесиндя щям дихлоретандан, щям дя 1,2 –дихлорпропандан истифадя едилмишдир.

2.1. Калсиум нафтенатларын 1,2– дихлоретанла гарыщлыглы тьясири реаксийа ашаьыдакы кимидир:



Йцксяк чыхымла нафтен туршуларынын етиленгликол ефирлярини алмаг ццн мягядли мящсулун чыхымына тясир едян ясас цч амилин (температур, компонентлярин мол нисбяти, реаксийанын даваметмя мцддяти) тясире тядгиг едилмишдир.

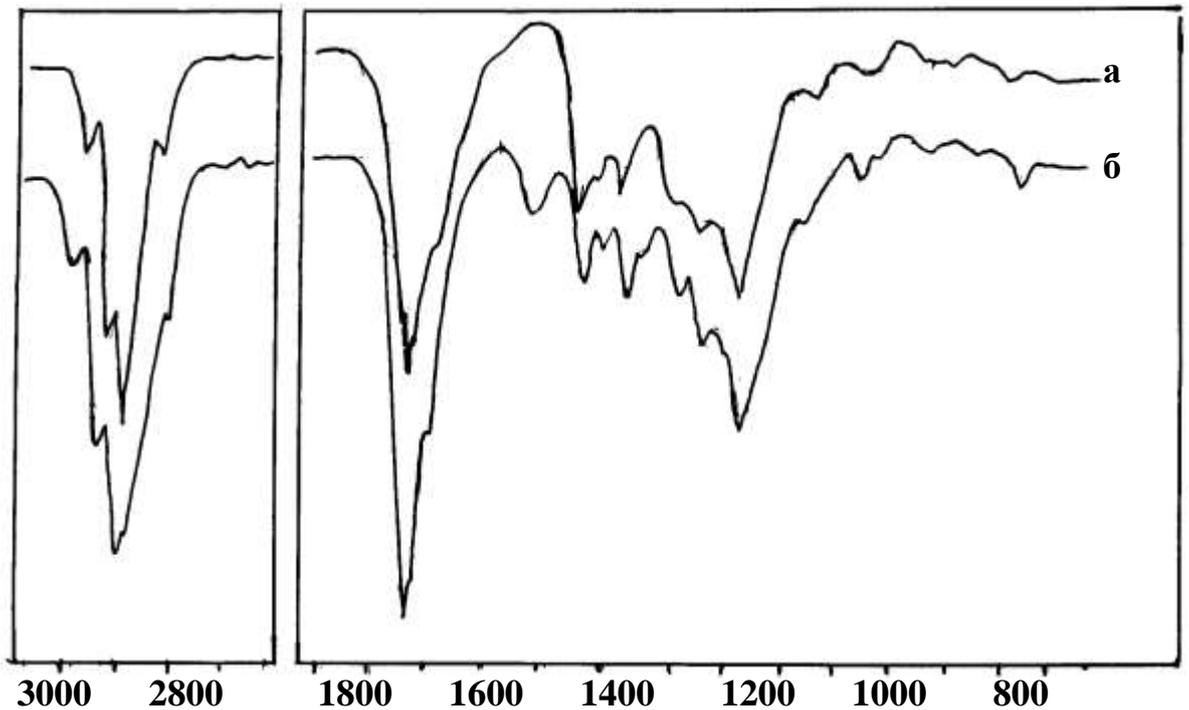
Апарылан чохсайлы тясрцбяляр няти-сясиндя нафтен туршуларынын етиленгликол ефирляринин алынма просесиня ашаьыдакы кими оптимал шыраит сечилмишдир:

температур 190⁰С, компонентлярин мол нисбяти 1:1.2, реаксийанын даваметмя мцддяти 2 саат. Сечилмиш оптимал шыраитдя реаксия баша чатдыгдан сонра цмуми мящлул 0.5% ЩСл туршусу иля йуйулуб гурудулдугдан

сонра вакуумда дистилля едилмиш вя 76.5 % чыхымла нафтен туршуларын етиленгликол ефирляри алынмышдыр.

Шякил 1-дя нафтен туршуларын дистиллядян яввял (а) вя дистиллядян сонра (б) ИГ –спектри верилмишдир.

Шякилдян эюрцнцр ки, цмуми реаксия мящсулу тямиз ефир фраксийасыдыр. Лакин цмуми мящсулун тяркибиндя («а») аз мигдарда реаксияя дахил олмайан калсиум нафтенатын галдыьыда мцщащидя олунур (1540 см⁻¹ золаь калсиум нафтената мяхсус удулма золаьыдыр). Спектрдя (б) 1740см⁻¹, 1452 вя 1240 см⁻¹-дя чыхан золаглар бу фраксийанын тямиз ефир фраксийасы олдуьуну эюстярир.



Нафтен туршуларынын етиленгликол ефирляринин дистиллядян яввял (а) вя сонра (б) ИГ-спектри.

190-220⁰/ 1.33 · 10⁻³ МПа –да айрылан нафтен туршуларынын етиленгликол ефирляринин физики-кимйави хассяляри ашаьыдакы кимидир:

щца сындырма ямсалы, n_D^{20} 1.4982
сыхлыг, г/см³ 0.9872

донма температуру, °С -50 ÷ -55

алышма температуру, °С 178

сабунлашма яяди, мгКОЩ/г 226

ийи зяиф хош

ийли

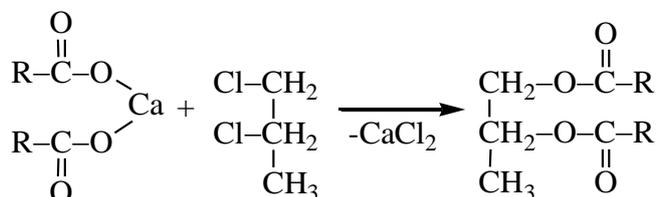
орта мол кцтляси (криоскопик цсул) 494.

Тяклиф олунан цсулла нафтен

туршуларынын этиленгликол ефирляринин синтезинин ядьябийят

мялуматларында вериян мялум цсуллардан фяргли ашаьыдакы цтцнлцкляри вардыр:
 - геаксийа ашаьы температурда апарылдыьы цтцн енерьи сярфи бахымындан ялверишлидир;
 - геаксийанын сцряти чох олдуьундан о гыса мцддядя баша чатыр;
 - эсас маддянин чыхымы йцксякдир;
 - сон мящсулун ийи хощдур, о асидолун пис ийли гятранларындан азад олур вя тятбигиня эениш imkanлар ачылыр;
 - нафтен туршуларынын этиленгликол ефирляринин синтези вя истифадяси игтисади сящятдян сямярялидир.

2.2. Калсиум нафтенатларын 1,2 –дихлорпропанла гарышлыгылы тясери Бу реаксийа ашаьыдакы тянлик цзяря эедир:



Нафтен туршуларынын этиленгликол ефирляринин алынмасы цтцн юйрянилян амиллярин тясери бу реаксийада да тятбиг едилмищдир. Алынан нятислярин тятцлили ясасында нафтен туршуларынын пропиленгликол ефирляринин алынмасы реаксийасына ашаьыдакы кими оптималь шяраит сечилмищдир:

Калсиум нафтенатларын 1,2-дихлорпропана мол нисбяти 1:1, геаксийанын температуру 200°C, геаксийанын даваметмя мцддяти 180 дягигя. Сечилмиш шяраитдя нафтен туршуларынын пропиленгликол ефирляринин чыхымы 80%-дир.

Реаксийа баша чатдыгдан сонра нафтен туршуларынын пропиленгликол ефирляри (цмуми мящсул) вакуумда говулмуш вя 190-205/3,99 · 10⁻³ МПа-да айрылан фраксийа тямиз ефир фраксийасы кими эютцрцляряк физики сабитляри тьяин едилмищдир.

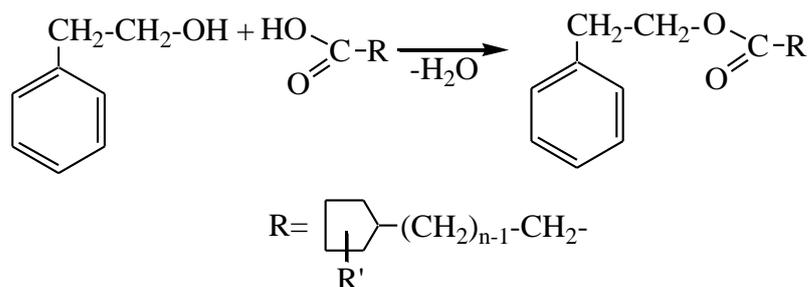
190-205⁰/3,99·10⁻³ МПа-да айрылан нафтен туршуларынын пропиленгликол ефирляринин физики-кимйави хассяляри ашаьыдакы кимидир:

щца сындырма ямсалы, n_D^{20} 1.4982

сыхлыг, г/см³ 0.9872
 донма температура, °С - 50 ÷ -55
 алышма температура, °С 178
 сабунлашма ядыди, мгКОЩ/г 22
 ийи зяиф хош ийли орта мол кцтляси (криоскопик цсулл) 494.

3. Нафтен туршуларынын β-фенилетил ефиринин синтези.

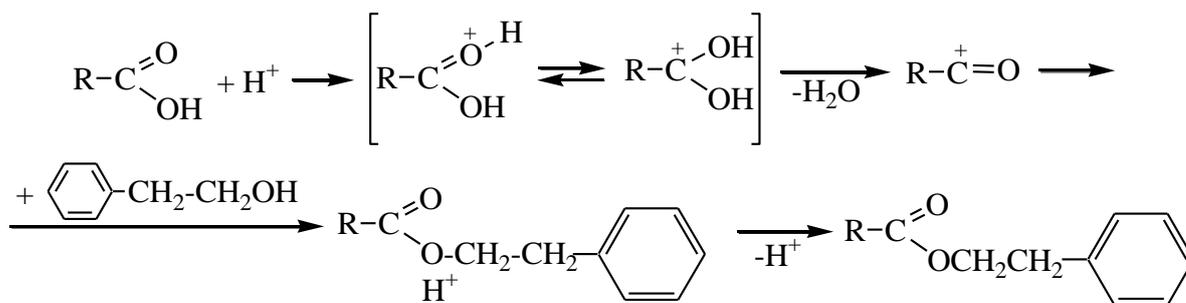
β-фенилетил нафтенатлары алмаг цтцн нафтен туршуларын туршу ядядиня мцвафиг щидроксила группу бирляшмялярин мигдары щесабланыр вя реаксийа ксилолун иштиракы иля апарылыр. Реаксийада алынан су, ксилоллар азеотроп гарышыг шяклиндя кянар едилир. Бу цсулла алынан β-фенилетил нафтенатларын ийи хош ефир ийлидир вя дистилля вакуумда апарылдыьы цтцн илкин фраксийалардан ийли карбощидроэенляри там айырмаг мцмкцндир. β-фенилетилнафтенатлар туршу ядыди 250-280 олан нафтен туршуларындан синтез едилмищдир:



Ефирлярин алынмасы иля эедян реакция Ас1 мономолекулйар механизм цзря эедир. Нафтен туршуларынын карбоксил группунун тсикля олан алкил груплары иля гисмян стерик чятинлик йаратдыбындан протон илк нювбядя карбоксил группунун щидроксил группу иля asilləmiş ион ямяля эятирив вя асил оксидин рабитяси гырылыр асил

группу ямяля эялир. Сонра о, спиртин оксизенинин бюлцнмяйян «електрон» сцтцня бирляшир, йени мцсбят йцкцц ион ямяля эятирив. Сонунсу олараг Ц⁺ айрылараг ефир ямяля эятирив.

Реаксийа турш мцщитдя, ксилолун иштиракы иля 120-130⁰С температурда 2 саат мцддятиндя апарылыр.



R - tsiklopentil

Реаксийа баша чатдыгдан сонра едилряк фраксийалара айрылыр. 2-си гарышыг йуйулулур, гуру натриум сульфатла фраксийа ефир фраксийасы кими эютцрцляряк гурудулдугдан сонра вакуумда дистилля физики хассяляри тьяин едилмищдир.

Ы фраксийа 170⁰/ 1.33 · 10⁻³ МПа гядяр - 5 г
 ЫЫ фраксийа 170 -195⁰/ 1.33 · 10⁻³ МПа - 69 г (93 %)
 Галыг - 1.0 г

170-195⁰/ 1.33 · 10⁻³ МПа-да айрылан нафтен туршуларын β-фенилетил ефиринин физики сабитляри ашаьыдакы кимидир.

Рянэи	ачыг сары
Ийи	зьяиф ефир ийли
Щца сындырма ямсалы, n_D^{20}	1. 5030
Сыхлыьы, г/см ³	0. 9353
Алышма температуру, °С	175
Туршу яяди, мгКОЩ/г	0.3
Сабунашма яяди, мгКОЩ/г	171
100 ⁰ С-дя 6 саат мцддятиндя учусулуьу, %	-0.02

Нафтен туршуларынын β-фенилетил олдуьундан пластификатор кими бцтцн ефир ицксяк щяллетмя габилиийятиня малик полимерлярдя истифадяси тьяклиф едилмищдир.

ЯДЯБИЙАТ

- | | |
|---|---|
| 1. Тагер А.А., Суворов А.И. Пластификация полимерных материалов. М.:Химия. 1970. 235 с. | 4. конференции, посвященной 90-летнему юбилею член-корр. З.Г. Зульфугарова. Баку. 2004. 230 с. |
| 2. Мамедов Ш.А., Рзаев А.С., Низкер И.Л. // Нефтехимия. 1962. Т. 11. № 5. С.788. | 5. Нефтепродукты, масла. Технические условия. ГОСТ 4.24-84. Офиц. Изд. М., Изд-во Стандартов. 2002. 257с. |
| 3. Мустафаев С.А., Мамедова И.А., Велиев М.Г. / Тез. докл. Научной | 6. Аз.Респ.Патенти № 2000 009. 18.04.2000. |

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ЭФИРОВ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ В КАЧЕСТВЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ

Ф.С. Дадашова

Статья посвящена способу синтеза этиленовых и пропилен-гликолевых эфиров нафтенных кислот на основе «Мылонафта». Определено, что при температуре 190⁰С, продолжительности реакции 120 минут, мольном соотношении компонентов (нафтенат кальция : 1,2-дихлорэтан) 1:1,2 получают этиленгликолевые эфиры нафтенных кислот с выходом 76.6%. а при температуре 200⁰С, продолжительности реакции 180 минут, мольном соотношении компонентов (нафтенат кальция:1,2-дихлорпропан) 1:1 выход пропилен-гликолевых эфиров составляет 80%. Синтез β-фенилэтилового эфира нафтенных кислот с выходом 93% осуществлен при мольном соотношении компонентов (нафтенные кислоты: β-фенилэтиловый спирт) 1:1, температуре 120-130⁰С и продолжительности реакции два часа. На основании исследованных физико-химических свойств полученных эфиров предложено использование их в качестве пластификаторов.

THE SYNTHESIS OF SOME ETHER OF NAPHTHENIC ACIDS AS PLASTICIZER

F.S.Dadashova

The article is devoted to the method of synthesis of ethylic and propylene glycols ethers of naphthenic acids on the basis of «Milonaphth». At the temperature of 190⁰С, the duration of reaction is 120 minutes, the proportions of components (naphthen of calcium:1,2-dixlorethan)1:1,2 mol there appeared the ethylene glycol ethers of naphthenic acids with 76.6% output, at the temperature of 200⁰С, the duration of reaction at 180 minutes, the proportion of components (naphthen of calcium:1,2-dyclhorpropane) 1:1 mol –propane glycols ethers with 80% output. β-fenilethylene ether of naphthenic acids can be synthesized at the proportion of components (naphthenic acids:β-fenilethylene alcohol) 1:1 mol, at the temperature of 120-130⁰С, and the duration of reaction is two hours with 93% output. After identification of physical-chemical properties of obtained ethers, it was offered to use them as plasticizers.

