

1.4-dimetilpiperazinhidrosulfat və nano-ZnO katalizatorlarının iştirakı ilə etilenqlikolun benzonaftevat və sintetik neft turşusunun etilenqlikolnaftil efirlərinin sintezi və tədqiqi

P.M. Kərimov, k.e.n.,
O.M. Ələsgərova, k.e.n.,
S.Q. Əliyeva, k.e.d.,
B.K. Ağayev, k.e.n.,
Ç.Q. Salmanova, k.e.d.
Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu

e-mail: ayselmusayeva.93@mail.ru

Açar sözlər: təbii və sintetik neft turşuları, benzo turşusu, α , β -naftollar, ion mayesi və nano-ZnO katalizatorları, mürəkkəb efir, dizel yanacağı.

Синтез и исследование эфиров на основе этиленгликолевого эфира бензоат-нафтената и этиленгликолевого эфира синтетических нафтенных кислот в присутствии ионно-жидкостного 1,4-диметилпиперазиндигидро-сульфата и nano-ZnO катализаторов

П.М. Керимов, к.х.н., О.М. Алексерова, к.х.н., С.Г. Алиева, д.х.н., Б.К. Агаев, к.х.н., Ч.К. Салманова, д.х.н.
Институт нефтехимических процессов

Ключевые слова: природные и синтетические нефтяные кислоты, бензойная кислота, α , β -нафтолы, ионно-жидкостный и nano-ZnO катализаторы, сложные эфиры, дизельное топливо.

В присутствии ионно-жидкостного и nano-ZnO катализаторов на основе моноэтиленгликолевых эфиров природной нефтяной кислоты и бензойной кислоты, взятых в соотношении 1.2:1, при температуре 140 °С, продолжительности реакции 5–6 ч, и α , β -нафтолов моноэтиленгликолевых эфиров на основе синтетических нафтенных кислот, взятых в соотношении 1:1.2, при температуре 140 °С, продолжительности реакции 3–4 ч, были синтезированы эфиры с высоким выходом.

Определены физико-химические показатели полученных эфиров идентифицированных спектральным методом. Синтезированные эфиры были испытаны с целью определения термоокислительной стабильности дизельного топлива. Доказано, что эти эфиры улучшают термоокислительную стабильность топлива и могут быть применены в качестве антиоксидантов к ним.

Synthesis and study of ethers based on ethylene-glycol ether of benzoate-naphthenate and ethylene-glycol ether of synthetic naphthenic acids in the presence of ionic-fluid 1,4-dimethylpiperazindihydro-sulphate and nano-ZnO catalysts

P.M. Kerimov, Can.Sc.in Ch., O.M. Aleskerova, Can.Sc.in Ch., S.G. Aliyeva, Dr.Sc. in Ch., B.K. Agahayev, Can.Sc.in Ch., Ch.K. Salmanova, Dr.Sc.in Ch.
Institute of Petrochemical Processes

Keywords: natural and synthesized petroleum acids, benzene carbonic acid, α , β -naphthols, ionic-fluid and nano-ZnO catalysts, alcohol esters, diesel fuel.

The ethers with high yield were synthesized in the presence of ionic-fluid and Nano-ZnO catalysts based on mono-ethylene glycol ethers of natural naphthenic acid and benzene carbonic acid taken at the ratio of 1.2:1, 140 °C temperature, reaction duration in 5–6 hours, and α , β -naphthols of mono-ethylene glycol ethers based on synthetic naphthenic acid at the ratio of 1.2:1, of 140 °C temperature, reaction duration in 3–4 hours.

Physical-chemical indexes of obtained ethers identified via spectral method have been specified. Synthesized ethers have been tested with the purpose of definition of thermo-oxide stability of diesel fuel. It was justified that these ethers improve thermo-oxide stability of the fuel and may be applied as antioxidants to them.

Uzunzəncirli karbon turşuları və spirtlərin ekvimolekulyar nisbətərində sirkonil xlorid $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ katalizatoru iştirakında birbaşa kondensləşmə reaksiyası məlumdur. Müəyyən edilmişdir ki, bu katalizator efirləşmə reaksiyasında birli spirtlər üçün aktiv, ikili spirtlər üçün isə pas-sivdir [1].

Toluol sulfoturşusu katalizatoru iştirakında müxtəlif növ ion mayələrində otaq temperaturunda karbon turşuları ilə spirtlərin efirləşmə reaksiyasının tarazlığını həlledici kimi tətbiq olunan ion mayesi təmin edir [2].

Dihidrodisiklopentadienilmetilsikloheksen, dihidrodisiklopentadienil-1.4-dimetilsikloheksen karbon turşuları və $C_5H_{11}-C_{10}H_{21}$ spirtləri arasında KU-2(H⁺) katalizatoru iştirakında 110–115 °C-də efirləşmə reaksiyaları aparılmış və alınan mürəkkəb efirlərin PVX-polimerində plastifikatorluq xassəsi öyrənilmişdir [3].

Alifatik oxodatlı spirtlər C_5-C_{16} və karbon turşuları əsasında H_2SO_4 , $CISO_3H$ katalizatorları iştirakında 87.8 % çıxımla mürəkkəb efirlər sintez edilmişdir [4].

Benzo turşusu və izoamil spirtinin n-toluol sulfoturşusu katalizatoru iştirakında efirləşmə reaksiyası öyrənilmiş, reaksiyanın optimal şəraiti komponentlərin molyar nisbəti I:II:III = 1:3:0.13, temperatur isə 136–151 °C müəyyənlanmışdır [5].

Alüminium-dodekavolfosfat ($AlPW_{12}O_4$) – suya qarşı davamlı, asan regenerasiya olunan, ekoloji cəhətdən təmiz Luis tipli turşu xassəli ak-

tiv katalizator kimi alifatik və aromatik karbon turşularının uzunzəncirli alifatik spirtlərlə efiləşmə reaksiyasında tətbiq edilmişdir. Bu katalizator birli spirtlərlə olan efiləşmə reaksiyasında ikili spirtlərlə müqayisədə yüksək effekt göstərmişdir [6].

Reaksiya nano-TiO₂ (PC-500) katalizatorunun iştirakında α-naftilsirka turşusu və alifatik spirtlər əsasında 80 °C temperaturda 5–6 saat müddətində aparılmışdır. Reaksiyanın çıxımı 80 % təşkil etmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, efiləşmə reaksiyalarında tətbiq olunan heterogen tipli katalizatorların homogen katalizatorlarından üstünlüyü ondan ibarətdir ki, katalizator reaksiya sistemindən asanlıqla ayrılır və regenerasiya olunur. Digər tərəfdən, reaksiyadan sonra yuma, neytrallaşdırma kimi texnoloji mərhələlər ixtisara düşür [7].

Yeni katalizatorun istifadə edərək təbii və sintetik neft turşularının efiləşmə prosesini aparmaq məqsəduyğundur.

Məqalənin əsas məqsədi etilenqlikolun təbii neft və aromatik turşular əsasında ion mayesi katalizatoru iştirakı ilə yeni maddələrin sintezi və onların tətbiq sahəsinin müəyyən edilməsidir.

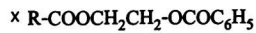
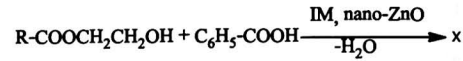
Katalizatorun reaksiyada rolundan ibarətdir ki, reaksiyanın başa çatmasını sürətləndirir və özü dəyişmir. Bizim tətbiq etdiyimiz ion mayesi katalizatoru 1.4-dimetilpiperazin və sulfat turşusu əsasında sintez edilmiş və onun turşu ədədi 550–560 mq KOH/q-dır.

Məlum metodlardan [8] istifadə edərək, yeni maddələrin sintez edilməsi üçün lazım olan komponentlərin fiziki-kimyəvi göstəriciləri cədvəl 1-də verilmişdir.

Efiləşmə reaksiyalarında tətbiq olunan Lüs katalizatorlarından fərqli olaraq, ion mayesi katalizatoru reaksiyada qatran əmələ gətirmir.

1. 1.4-dimetilpiperazinhidrosulfat və nano-ZnO katalizatorlarının iştirakı ilə təbii neft turşusunun (TNT) monoetilenqlikol efiri və benzoy turşusu əsasında onun sintezi.

Efiləşmə aşağıdakı reaksiya üzrə aparılmışdır:



burada R – TNT-nin radikalıdır.

Qarıxdırıcı, qızdırıcı, termometr, əks soyuducu, su ayırıcı (Din-Stark) aparatı ilə təchiz olunmuş üçboğazlı reaksiya kolbasına 83.2 q (0.32 mol) TNT-nin monoetilenqlikol efiri, 33.6 q (0.3 mol) benzoy turşusu, 5 % turşuya görə hesablanmış 1.4-dimetilpiperazinhidrosulfat katalizatoru və 100 ml ksilol yerləşdirilir. 140 °C temperaturda 5–6 saat müddətində 6 q-a yaxın reaksiya suyu ayrılır. Reaksiyanın sonu ayrılan suyun miqdarı və turşu ədədinin stabilliyi ilə təyin olunur. Reaksiya məhsulu soyudularaq ayırıcı qıfda dietilaminin 1 %-li sulu məhlulunda neytrallaşdırılaraq yuyulur və həlledici ksilol su nasosu vasitəsilə distillə edilərək efiləşmədən ayrılır. Xam efir vakuüm nasosunun köməyi ilə distillə edilir. 250–330 °C/7.98·10⁻⁴ MPa. Efirin çıxımı nəzəri çıxıma görə 85 % təşkil edir. Sintez edilmiş etilenqlikolun benzoatnaftenat efininin göstəriciləri cədvəl 2-də verilmişdir.

Göstərilən komponentlərin eyni nisbətində nano-ZnO katalizatoru benzoy turşusuna görə 7 % götürülmüşdür.

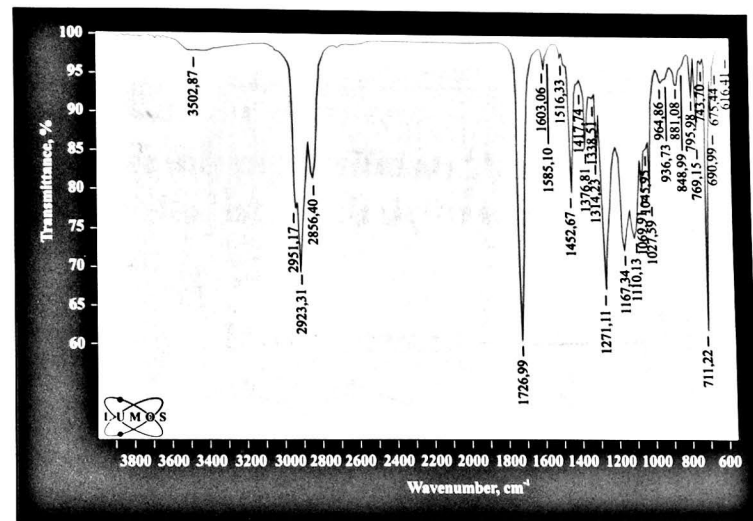
TNT-nin monoetilenqlikol efiri və benzoy turşusu əsasında sintez edilmiş efinin spektri Alma-

Cədvəl 1

Xammal	Qaynama temperaturu, °C	Sıxlıq, kq/m ³	Şüasındırma əmsali, n _D ²⁰	Turşu ədədi, mq KOH/q
Təbii neft turşusunun monoetilenqlikol efini	140–240 °C/2.66·10 ⁻⁴ MPa	976.3	1.4740	0.8
Benzoy turşusu	248–252	126.5	-	348.0
Sintetik neft turşusu	80–155 °C/3.99·10 ⁻⁴ MPa	987.2	1.4670	255
α-naftol	279–283	122.5	1.6206	38.0
β-naftol	287–290	122.4	-	38.0

Cədvəl 2

Diefirler	Qaynama temperaturu, °C	Şüasındırma əmsali	Sıxlıq, 20 °C-də, kq/m ³	Turşu ədədi, mq KOH/q	Çıxım, %
Etilenqlikolun benzoatnaftenat efiri	245–330/7.98·10 ⁻⁴ MPa	1.4795	960.4	0.80	85.0
SNT-nin etilenqlikol-β-naftil efiri	168–262/5.32·10 ⁻⁴ MPa	1.4785	972.2	0.70	87.5

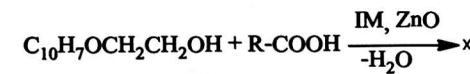


Şəkil 1. Etilenqlikolun benzoat-naftenat efininin İQ-Furye spektri: 711, 769, 795 sm⁻¹ – əvəzlənmiş naftenat qrupu; 1027, 1045, 1069 sm⁻¹ – mürəkkəb efinin C-O-C əlaqəsi; 1726 sm⁻¹ – mürəkkəb efinin C=O əlaqəsi; 1314, 1338, 1376, 1417, 1452, 2856, 2923, 2951 sm⁻¹ – CH₃ və CH₂ qruplarının deformasiya və valent rəqsləri; 1516, 1585, 1603 sm⁻¹ – -HC=C- qrupunun C=C əlaqəsi.

niyanın "Bruker" firmasının "ALPHA" İQ-Furye spektrometrində çəkilmiş, udma zolaqlarında müşahidə olunmuş və şəkil 1-də təsvir edilmişdir.

2. 1.4-dimetilpiperazinhidrosulfat, nano-ZnO katalizatorlarının iştirakı ilə α- və β-naftolların monoetilenqlikol efiləri və sintetik neft turşuları (SNT) əsasında efininin sintezi, onların fiziki-kimyəvi göstəricilərinin analitik və spektral üsullarla təyini.

Reaksiyalar aşağıdakı tənlik üzrə aparılmışdır:



burada R – SNT-nin radikalıdır.

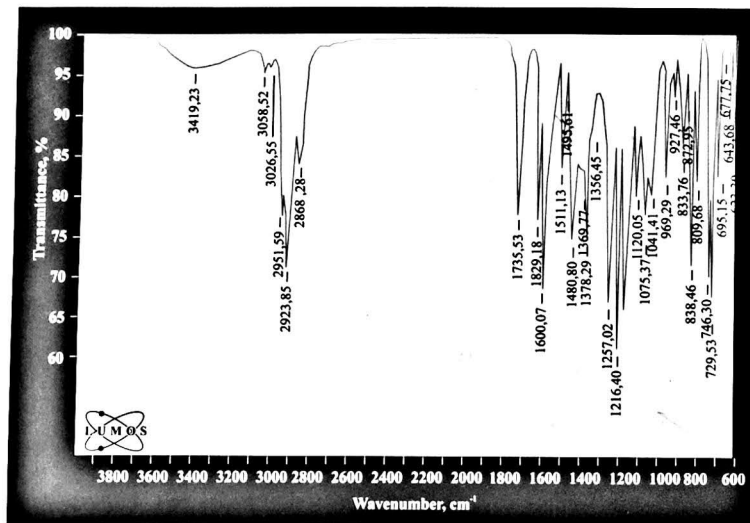
Təcrübi hissə bu şəraitdə aparılmışdır: üçboğazlı reaksiya kolbasına 44 q (0.2 mol) sintetik neft turşusu, 41.36 q (0.22 mol) α- və β-nafto-

lun monoetilenqlikol efiri, katalizator ion mayesi 1.4-dimetilpiperazinhidrosulfat 2.20 q (5 % kütlə turşuya görə) və 100 ml ksilol yerləşdirilir. Reaksiya 3–4 saat müddətində 140 °C temperaturda aparılır. Bu vaxt ərzində 4 q-a yaxın reaksiya suyu ayrılmışdır. Reaksiya məhsulu neytrallaşdırıldıqdan sonra həlledici su nasosunun vasitəsilə distillə olunaraq ayrılır. Efirin çıxımı 80–85 % təşkil edir. Sintez edilmiş efinin fiziki-kimyəvi göstəriciləri təyin olunmuş və cədvəl 2-də verilmişdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, etilenqlikolun sintetik neft turşusu və α-, β-naftol efiləri katalizator nano-ZnO SNT-yə görə 7 % kütlə hesablanaraq 5–6 saat müddətində 140 °C temperaturda sintez olunmuşdur. Bu müddət ərzində 4 q-a yaxın reaksiya suyu ayrılmışdır. Reaksiyanın çıxımı 90 % olmuşdur. Etilenqlikolun naftenat və naftil efiləşməsinin göstəriciləri cədvəl 2-də verilmişdir. Etilenqlikolun naftenat, naftil efininin spektri aşağıdakı udma zolaqlarında müşahidə olunmuş və şəkil 2-də təsvir edilmişdir.

Cədvəl 3

Göstəricilər	Hidrotəmizlənmiş dizel yanacağı	Hidrotəmizlənmiş dizel yanacağında (0.004 % qatılıqda mürəkkəb efir)	
		Nümunə 1	Nümunə 2
Sıxlıq, 20 °C-də, kq/m ³	845.7	846.0	846.6
TOS-ın təyini, çöküntünün miqdarı, mq/100ml yanacaqda	2.40	0.60	0.00



Şəkil 2. Etilenqlikolun α -naftil SNT turşusunun diefirin iQ-Furye spektri

696, 744, 836 sm^{-1} – avəz olunmuş naftil qrupu; 1180, 1216, 1257 sm^{-1} – mürəkkəb efirin C-O-C əlaqəsi; 1735 sm^{-1} – mürəkkəb efirin C=O əlaqəsi; 1356, 1389, 1417, 1454, 2855, 2923, 2949 sm^{-1} – CH_2 və CH_3 qruplarının deformasiya və valent rəqsləri; 1511, 1599, 1629 sm^{-1} – $-\text{CH}=\text{C}$ -qrupunun C=C əlaqəsi; 3030, 3058 sm^{-1} – $-\text{CH}=\text{C}$ -qrupunun C-H əlaqəsi.

Spektrlərin nəticələri göstərir ki, α - və β -naftolların etilenqlikol-naftenat efirlərinin udma zolaqları eynidir.

Sintez edilmiş efirlər antioksidant kimi 0.004 % miqdarında dizel yanacağında termooksidləşmə stabilliyi LSAPT aparatında 120 $^{\circ}\text{C}$ -də 4 saat müddətində yoxlanılmış və nəticələr cədvəl 3-də verilmişdir.

Cədvəl 3-dən göründüyü kimi nümunələrdə

yüksək nəticələr müşahidə olunmuşdur. Belə ki, bu efirləri 0.004 % qatılıqda 100 ml hidrotəmizlənmiş dizel yanacağına əlavə etdikdə müvafiq olaraq çöküntünün miqdarı 2.4 mq-dan 0.6–0 mq-a qədər azalmışdır. Beləliklə, nəticəyə görə demək olar ki, bu efirləri dizel yanacağına termooksidləşmə stabilliyini yaxşılaşdırın səmərəli antioksidant kimi istifadə etmək olar. Az miqdarda efirlər təbiiq etməklə, antioksidant xassəsi sifira endirilir.

Ədəbiyyat siyahısı

1. Котельникова Т.С., Ревков О.А., Воронина С.Г. и др. Оценка каналов образования циклогексильных эфиров моно- и дикарбоновых кислот в процессе окисления циклогексана // Журнал прикладной химии, 2009, № 2, с. 293-300.
2. D'Souza J., Nagaraju N. Esterification of salicylic acid with methanol/dimethyl carbonate over anion-modified metal oxides // Indian journal of chemical technology, 2007, v. 14, pp. 292-300.
3. Kalbasi R., Massah A., Barkhordari Z. An Efficient and Green Approach for the Esterification of Aromatic Acids with Various Alcohols over $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ // Bull. Korean Chem. Soc. 2010, v. 31, № 8, pp. 2361-2367.
4. Wright S., Hageman D. Convenient preparations of t-butyl esters and ethers from t-butanol // Tetrahedron Lett., 1997, v. 38, № 42, pp. 7345-7348.
5. Abbasov V.M., Əliyeva L.L., Əfəndiyeva L.M. və b. Balaxanı neftinin naften-parafin karbohidrogenlərinin maye fazada katalitik oksidləşmə prosesinin tədqiqi // Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 92-ci ildönümünə həsr olunmuş "Müasir biologiya və kimyanın aktual problemləri" elmi-praktik konfransı, II hissə, 2015, 5-6 may, s. 251-254.
6. Mantri K., Komura K., Sugi Y. Efficient esterification of long chain aliphatic carboxylic acids with alcohols over $\text{ZrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ catalyst // Synthesis-Stuttgart, 2005, № 12, pp.1939-1944.
7. Jiang T., Chang Y.H., Zhao G.Y. et al. Effect of esterification of carboxylic acids with alcohols // Synthetic Communications, 2004, v. 34, № 2, pp. 225-230.
8. Kərimov P.M., Əlşərova O.M., Nuriyev L.H., Əliyeva S.Q., Ağayev B.K., Quliyeva E.M. İon mayesi 1.4-dimetilpiperzindihidrosulfat katalizatorunun iştirakı ilə valeryan, kapron turşuları və difenilolpropanın propilen oksidinin monoefiri əsasında diefirin sintezi və tədqiqi // Azərbaycan neft təsərrüfatı, 2017, № 1, s. 33-36.