

# İon mayesi katalizatorunun iştirakı ilə etilenqlikolun monooleat efiri və təbii neft turşusu əsasında oleat-naftenat diefirlərinin sintezi

P.M. Kərimov, k.ü.f.d., O.M. Ələsgərova, k.ü.f.d.,  
L.M. Əfəndiyeva, k.ü.f.d., A.P. Musayeva,  
E.M. Kuliyeva, k.ü.f.d.  
Neft-Kimyə Prosesləri İnstitutu

**Açar sözlər:** təbii neft turşusu, olein turşusu, etilenqlikolun monooleat efiri, ion mayesi, mürəkkəb efir, antioksidant, dizel yanacaq.

e-mail: ayselmusayeva.93@mail.ru

DOI.10.37474/0365-8554/2021-8-39-43

**Синтез и исследование моноолеата этиленгликоля и асимметричного олеат-нафтенат диэфира на основе нафтенной кислоты в присутствии ионно-жидкостного катализатора**

**Synthesis and study of monooleat of ethylen-glycol and asymmetric oleat of naphthenate diester based on naphthenic acid in the presence of ion-fluid catalyst**

P.M. Kerimov, d.f.n., O.M. Alesgerova, d.f.n., L.M. Efendiyeva, d.n., A.P. Musaeva, E.M. Kulieva, d.f.n.  
Институт нефтехимических процессов

P.M. Kerimov, PhD in Ch. Sc., O.M. Alesgerova, PhD in Ch. Sc., L.M. Efendiyeva, Dr. in Ch. Sc., A.P. Musaeva, E.M. Kulieva, PhD in Ch. Sc. Institute for Petrochemical Processes

**Ключевые слова:** природные нефтяные кислоты, олеиновая кислота, моноолеатный эфир этиленгликоля, ионная жидкость, сложный эфир, антиоксидант, дизельное топливо.

**Keywords:** natural petroleum acids, oleic acid, monooleate ester of ethylen glycol, ion fluid, compound ester, antioxidant, diesel fuel.

Na osnovе моноолеатэтиленгликолевого эфира и нефтенной кислоты в присутствии ионно-жидкостного *n*-метилпирролидон-гидросульфат катализатора, в соотношении 1:1:1, при температуре 110 °C, в среде растворителя – толуола и продолжительности реакции 5–6 ч, были синтезированы этиленгликолевый олеат-нафтенат диэфир с выходом 75–80%. Определены физико-химические показатели синтезированных эфиров и спектральным методом проведена их идентификация. Синтезированные эфиры были испытаны с целью определения термоокислительной стабильности дизельного топлива. Установлено, что эти эфиры улучшают термоокислительную стабильность топлива и могут быть применены в качестве антиоксидантов.

Ethylen glycolic oleat-naphthenate diester with the yield of 75–80% was synthesized based on monooleat-etylen glycolic ester and naphthenic acid in the presence of ion-fluid and *n*-methylpyrrolidone-hydrosulphate catalyst in the ratio of 1:1 at 110 °C temperature in the medium of toluene solvent with the reaction duration in 5–6 hours. Physical-chemical parameters of synthesized esters have been specified via spectral method, their identification justified as well. Synthesized esters have been tested with the purpose of definition of thermo-oxidizing stability of diesel fuel. It was defined that these esters improve thermo-oxidizing of the fuel and may be applied as antioxidants.

Heterogen nano-TiO<sub>2</sub> (PC-500) və ion mayesi katalizatorlarının iştirakı ilə təbii neft turşusu və benzil spirtü əsasında turşu:spirt – 1:1.2 mol nisbətində, 110°C temperaturda, 15–16 saat nano-TiO<sub>2</sub> (PC-500) katalizatoru, 3–4 saat isə ion-maye ilə 80–90°C-də efir sintez edilmişdir. Göstərilmiş optimal şəraitdə məqsədlı məhsulun çıxımı 85–90% təşkil edir. Sintez edilmiş efir əməyədə dizel yanacağımda aşqar kimi və başqa sahələrdə tətbiq oluna bilər [1].

İon mayesi 1.4-dimetilpiperazindihidrosulfat katalizatorunun iştirakı ilə valerian-, kapron turşuları və difenilolpropanin propilen oksidinin monoefiri əsasında divalerianat, dikapronat efirləri komponentlərinə – spirt: turşu – 1.05:2 nisbətində, 80–90°C temperaturda, 5 saat müddətində sintez edilmişdir. Digər katalizatorlardan fərqli olaraq az miqdarda götürülərək, reaksiyanın yumşaq şəraitdə, qısa müddətdə və qatran əmələ gəlmədən aparılmasına səbəb olur. Göstərilmiş optimal şəraitdə məqsədlı məhsulun çıxımı 85–90% təşkil edir. Diefirlərin fiziki-kimyəvi göstəriciləri təyin edilmiş və quruluşları spektral üsullarla identifikasiya olunmuşdur. Sintez edilmiş diefirlər dizel yanacağıının termooksidləşmə stabilliyini yaxşılaşdırmaq məqsədilə sınaqdan keçirilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, bu diefirlərin dizel yanacağıında antioksidant kimi tətbiqi mümkündür [2].

Heterogen tipli nano-TiO<sub>2</sub> (PC-500) katalizatorunun iştirakı ilə (1.2% kütlə) trimetilolpropanin neft və  $\alpha$ -naftil sirkə turşuları əsasında monoefirləri yüksək çıxımla sintez edilmişdir. Göstərilmiş optimal

şəraitdə məqsədli məhsulun çıxımı 75.2%-dir. Monoefirlərin fiziki-kimyəvi göstəriciləri təyin edilmiş və spektral üsullarla identifikasiyası olunmuşdur. Nano-TiO<sub>2</sub> (PC-500) katalizatorunun iştirakı ilə aparılan monoefirlərin sintezi bir neçə üstünlüyə malikdir. Belə ki, aparılan efirləşmə reaksiyalarını ekoloji cəhətdən əlverişli proses kimi qəbul etmək olar. Bu mürəkkəb efirlər polivinilxlorid materialları üçün plastifikator maddəsi kimi tətbiq oluna bilər [3].

Karbon turşularının spirtlərlə efirləşmə reaksiyalarında xüsusi səthi böyük olan qrafitdən istifadə etməklə yüksək çıxım alınmışdır [4].

Tsiklik poliolların simmetrik və qeyri-simmetrik efirləri sintez olunmuş və dizel yanacağına sınaqdan keçirilmişdir. Həmin efirlərin dizel yanacağına əlavəsi ilə yanacağın termooksidləmə stabililiyi yüksəlir. Simmetrik efirlərə nəzərən qeyri-simmetrik efirlərin daha yaxşı göstəricilərə malik olması onların quruluşunun özünəməxsusluğu ilə izah olunur [5].

İon mayesi fiziki-kimyəvi xüsusiyyətlərinə görə perspektivi olan maddədir (stabilidir, ərimə temperaturu aşağıdır və s.). İM üzvi-, qeyri-üzvi və polimer maddələri üçün yaxşı həlledici olub yanmaya qarşı davamlıdır [6, 7].

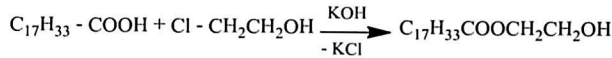
Olein turşusu ilə metil spirti arasında aparılan efirləşmə reaksiyasında katalizator kimi tərkibi 1-butil-3-metilimidazolün dəmir dörd xlorid ilə qarışığından alınan – metal tərkibli ion mayesi [BMIM][FeCl<sub>4</sub>] tətbiq edilmişdir [8]. Turşu:spirtin molyar nisbəti 1:22, katalizatorun miqdarı 0.003 mol, temperatur 65°C və reaksiyanın aparılma müddəti 3–6 saat olmuşdur. Yüksək molekulu yağ turşuları əsasında biodizel yanacağının sintezində [BMIM][FeCl<sub>4</sub>] qarışığının katalizator kimi istifadəsi məqsəduşundur.

Məqsədlə məqsəd etilenqlikolin monooleat efiri və təbii neft turşusu əsasında ion mayesi katalizatorunun iştirakı ilə qeyri-simmetrik efirlərin sintezi və onların tətbiq sahələrinin müəyyənləşdirilməsi. Efirlərin sintezində katalizator kimi istifadə edilən ion mayesi n-metilpirrolidondihidrosulfatın turşu ədədi 560 mq KOH/q təşkil edir. Tədqiqatların aparılması üçün lazım olan xammalların fiziki-kimyəvi göstəriciləri cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1

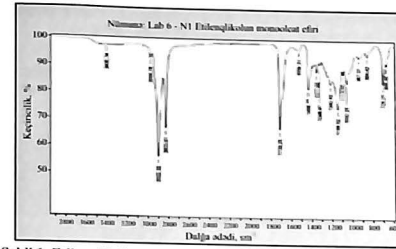
| Maddələr         | Qaynama temperaturu | Sıxlıq ρ <sub>20</sub> , kq/m <sup>3</sup> | Şüasındırma əmsali, n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | Turşu ədədi, mq KOH/q |
|------------------|---------------------|--|--|-----------------------|
| Olein turşusu    | 230–235/14 kPa      | 895  | 1.4578   | 196.5                 |
| TNT              | 70–230              | 951.6                                      | 1.4670   | 240                   |
| Etilenxlorhidrin | 128–130             | 1201                                       | 1.4415   | 0.5                   |

Etilenqlikolin oleat-naftenat diefirini sintez etmək üçün əvvəlcə olein turşusu və etilenxlorhidrin əsasında qələvi iştirakında olein turşusunun monoetilenqlikolin efirinin sintezi aşağıdakı reaksiya əsasında aparılmışdır:



Qarışdırıcı, qızdırıcı, termometr, əks soyuducu, dəmci qfı ilə təchiz olunmuş dördboğazlı reaksiya kolbasına lazım olan qədar olein turşusu tökülür. Qızdırılır və sonra qarışdırılır üzünə əvvəlcədən hazırlanmış kalium qələvisinin 30%-li sulu məhlulu dəmci qfı vasitəsilə əlavə edilir (pH=7.2÷7.4 intervalında olmalıdır). Reaksiyanın temperaturunu 90–100°C saxlamaqla dəmci qfı vasitəsilə lazım olan miqdarda təzə distillə olunmuş etilenxlorhidrin əlavə olunur (qeyd etmək lazımdır ki, etilenxlorhidrin 10–20% artıq götürülür). Reaksiya 6–7 saat müddətində başa çatır. Reaksiya kolbasında əmələ gələn yuxarı təbəqə aşağı təbəqədən ayrılaraq neytrallaşdırılır, yuyulur və qurudularaq xam efir kimi müxtəlif radikalı qeyri-simmetrik efirlərin sintezində istifadə edilir. Sintez edilmiş olein turşusunun monoetilenqlikolin efirinin göstəriciləri cədvəl 2-də verilmişdir.

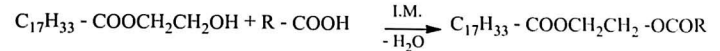
Etilenqlikolin monooleat efirinin spektri Almaniyanın "Bruker" firmasının "ALPHA" İQ-Furye spektrometridə çəkilmiş aşağıdakı udma zolaqlarında müşahidə olunmuş və şəkil 1-də təsvir edilmişdir.



Şəkil 1. Etilenqlikolin monooleat efirinin İQ-spektri

- 725 sm<sup>-1</sup> - CH<sub>2</sub> qrupunun C-H rabitasının riyazi rəqsi;
- 884, 967 sm<sup>-1</sup> - HC=C- qrupunun C-H rabitası;
- 1082, 1118 sm<sup>-1</sup> - COH qrupunun C-O əlaqəsinin valent rəqsi;
- 1168, 1242 sm<sup>-1</sup> - mürəkkəb efirin C-O-C əlaqəsi;
- 1739 sm<sup>-1</sup> - mürəkkəb efirin C=O əlaqəsi;
- 3435 sm<sup>-1</sup> - COH qrupunun O-H rabitasının valent rəqsi;
- 1349, 1377, 1458, - CH, CH<sub>2</sub> və CH<sub>3</sub> qruplarının C-H rabitasının deformasiya və valent rəqsi;
- 2853, 2922 sm<sup>-1</sup> - HC=C- qrupunun C-H rabitası
- 3005 sm<sup>-1</sup>

Etilenqlikolin oleat-naftenat efirinin n-metil pirrolidondihidrosulfat katalizatorunun iştirakı ilə sintezi aşağıdakı reaksiya tənliyi əsasında aparılmışdır:



R – TNT-nin radikalıdır.

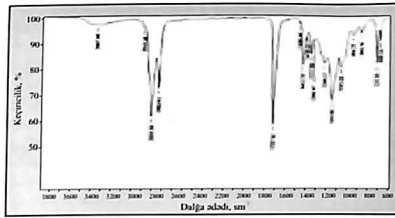
Reaksiya kolbasına 65.2 q (0.2 mol) etilenqlikolin monooleat efiri, 49.14 qram (0.21 mol) TNT, katalizator n-metil pirrolidondihidrosulfat 3% (turşuya görə hesablanmış) və 100 ml həlledici toluol yerləşdirilərək 110°C temperaturda 5–6 saat müddətində qarışdırılır və reaksiyadan 5 q-a yaxın su ayrılır. Efirləşmə reaksiyasının sonu ayrılma suyun miqdarı və turşu ədədinin stabililiyi təyin edilir. Reaksiya qarışığı soyudularaq ayırıcı qfıda neytrallaşdırılır və yuyulur. Su nasosunun köməkiylə həlledici toluol distillə ediləndən sonra xam efir qurudulur və filtdən keçirilərkə analiz edilir. Efirin göstəriciləri cədvəl 2-də verilmişdir. Efirin çıxımı nəzəri çıxıma görə 80% təşkil edir. Etilenqlikolin monooleat efiri və təbii neft turşusu əsasında sintez edilmiş qeyri-simmetrik mürəkkəb diefirin spektri çəkilmiş və aşağıdakı udma zolaqlarında müşahidə olunmuşdur (şəkil 2).

Cədvəl 2

| Efirlər                             | Şüasındırma əmsali, n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | Sıxlıq ρ <sub>20</sub> , kq/m <sup>3</sup> | Sabunlaşma ədədi, mq KOH/q |        | Turşu ədədi, mq KOH/q | Çıxım, % |
|-------------------------------------|--|--|----------------------------|--------|-----------------------|----------|
|                                     |  |  | Təcrübi                    | Nəzəri |                       |          |
| Etilenqlikolin monooleat efiri      | 1.4691   | 930.0-934.0                                | -                          | -      | 0.50                  | 80.5     |
| Etilenqlikolin oleat-naftenat efiri | 1.4776   | 969.0-970.0                                | 252.0                      | 260.15 | 0.80                  | 75.0     |

Spektrlərin nəticələri göstərir ki, sintez olunmuş efirlərin kimyəvi quruluşları doğrudur.

Sintez olunmuş efirlərdən nümunələr hazırlanmış və dizel yanacağına (D/Y) antioksidant xassələrə yoxlanılmışdır. İki tip dizel yanacağına təqdim olunan efirlərin əlavəsi ilə nümunələr hazırlanmışdır. I tip təzə hidrotəmizlənmiş D/Y – birbaşa hidrotəmizlənmiş prosesdən alınaraq termooksidləşməsi təyin



**Şəkil 2. Etilenqlikolun oleat-naftenat efrinin IQ-spektri**  
 728  $\text{cm}^{-1}$  -  $\text{CH}_2$  qrupunun C-H rabitasinin riyazi rəqsi;  
 885, 964  $\text{cm}^{-1}$  -  $\text{HC}=\text{C}$  qrupunun C-H rabitəsi;  
 1081  $\text{cm}^{-1}$  - C-O əlaqəsi;  
 1165, 1244  $\text{cm}^{-1}$  - mürəkkəb efrin C-O-C əlaqəsi;  
 1737  $\text{cm}^{-1}$  - mürəkkəb efrin C=O əlaqəsi;  
 1349, 1377, 1418, 1457, 1495  $\text{cm}^{-1}$  -  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  və  $\text{CH}_2$  qruplarının C-H rabitasinin deformasiya rəqsi;  
 2853, 2922  $\text{cm}^{-1}$  -  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  və  $\text{CH}_3$  qruplarının C-H rabitasinin valent rəqsi;  
 3004  $\text{cm}^{-1}$  -  $\text{HC}=\text{C}$  qrupunun C-H rabitasinin valent rəqsi;  
 3467  $\text{cm}^{-1}$  - COH qrupunun O-H rabitasinin valent rəqsi

olunan D/Y deməkdir. II tip uzun müddət saxlanmış hidrotəmizlənmiş D/Y isə prosedən sonra arbarda müəyyən müddət qalan hesab olunur. Sintez olunmuş efrirlər hər iki yanacaqın termooksidləşmə stabililiyini yaxşılaşdırmışdır. Sınaq "JCAPT" laboratoriya aparatında (ГОСТ 9144-79) 120 °C-də 4 saat müddətində aparılmış və nəticələr cədvəl 3-də verilmişdir.

Cədvəl 3

| Göstərici   | Hidrotəmizlənmiş D/Y        | Nümunə 1   | Nümunə 2   |
|---|-----------------------------|------------|------------|
| Termooksidləşmə stabililiyi, 120 °C-də 4 saat ərzində əmələ gələn çöküntünün miqdarı, mq/100 ml yanacaqda | I tip - 2.0<br>II tip - 8.6 | 0.3<br>2.4 | 1.9<br>5.3 |

Nümunə 1 - Etilenqlikolun monooleat efriri;  
 Nümunə 2 - Etilenqlikolun oleat-naftenat efriri.

Cədvəl 3-dən görünür ki, II tip D/Y-də nümunə № 1 termooksidləşmə stabililiyini aşqarsız 8.6 mq-dan 2.4-5.3 mq-a qədər endirir. Belə ki, tərkibində yüksəkmolekullu doymamış alifatik radikal və hidroksil qrupu saxlayan etilenqlikolun monooleat efriri termooksidləşmə stabililiyini 8.6 mq-dan 2.4 mq-a endirir.

I halda da 1 və 2 sayılı nümunələr çöküntünün miqdarını yanacaqda müvafiq olaraq 2.0 mq-dan 0.3-1.9 mq-a qədər endirmişdir. Beləliklə nəticələrə görə demək olar ki, bu efrirləri hidrotəmizlənmiş D/Y-nin termooksidləşmə stabililiyini yaxşılaşdıraraq samərəli antioksidant kimi istifadə etmək olar.

Beləliklə, qələvi iştirakında etilenqlikolun monooleat efriri sintez edilmiş və onun əsasında yeni oleat-naftenat qeyri-simmetrik efriri ion mayesi katalizatoru iştirakında alınmışdır. Sintez edilmiş efrirlərin fiziki-kimyəvi göstəriciləri təyin olunmuş və quruluşları müasir spektral üsulla təsdiqlənmişdir.

Efrirlərin D/Y-də termooksidləşmə stabililiyini təyin olunmuş və müəyyən edilmişdir ki, onlardan D/Y üçün antioksidant, yəni aşqar kimi istifadə etmək olar.

**Nəticə**

1. Qələvi iştirakında etilenqlikolun monooleat efriri sintez edilmiş və onun əsasında yeni oleat-naftenat qeyri-simmetrik efriri ion mayesi katalizatoru iştirakında alınmışdır. Sintez edilmiş efrirlərin fiziki-kimyəvi göstəriciləri təyin olunmuş və quruluşları IQ spektral üsulla müəyyən edilmişdir.

2. Müəyyən edilmişdir ki, tərkibində hidroksil qrupu-yüksəkmolekullu doymamış alifatik- və aromatik tərsu radikalı olan etilenqlikolun qeyri-simmetrik efriri D/Y-də termooksidləşmə stabililiyini yaxşılaşdıraraq aşqar kimi istifadə oluna bilər.

**Ədəbiyyat siyahısı**

1. Kerimov P.M., Əlşagrov O.M., Ağayev B.K. və b. Nano-TiO<sub>2</sub> (PC-500) və ion-maye katalizatorlarının iştirakı ilə təbii neft tərsusu əsasında benzil efrinin sintezi və tədqiqi // Azərbaycan neft təsərrüfatı, 2016, № 6, s. 40-43.
2. Kerimov P.M., Əlşagrov O.M., Nuriyev L.H., Əliyeva S.Q., Ağayev B.K., Quliyeva E.M. Ion mayesi 1,4-dimetil piperazindihidrosulfat katalizatorunun iştirakı ilə valeryan, kapron turşuları və difenilopropan propilen oksidinin monoefriri əsasında diefrirlərin sintezi və tədqiqi // Azərbaycan neft təsərrüfatı, 2017, №1, s. 33-36.
3. Kerimov P.M., Əlşagrov O.M., Ağayev B.K., Zeynalov E.B., Quliyeva E.M. Nano-TiO<sub>2</sub> (PC-500) katalizatorunun iştirakı ilə trimetilopropan neft və  $\alpha$ -naftil sirkə turşuları əsasında monoefrirlərin sintezi və tədqiqi // Azərbaycan neft təsərrüfatı, 2014, № 3, s. 46.
4. Zhang Y.Q., Wang C., Li G.S. A novel method for the synthesis of carboxylic esters catalyzed by expandable graphite // Chinese Chemical Lett., 2003, vol. 14, No 1, pp. 17-19.
5. Yusifova L.M., Gurbanov H.N., Əliyeva S.Q. Tsiklik poliolların simmetrik və qeyri-simmetrik efrirləri dizel yanacaqlarına çoxfunksiyalı əlavələr kimi / AMEA-nın akad. Y.H. Məmmədliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun 90 illik yubileyinə həsr olunmuş "Müasir kimyanın aktual problemləri" mövzusunda beynəlxalq elmi konfransın materialları, 2-4 oktyabr, 2019, s.140.
6. Borodkin G.H., Şchubin V.G. Электрофильные реакции ароматических и гетероароматических соединений в ионных жидкостях // Organiceskaya khimiya, 2006, t. 42, вып. 12, s. 1761-1783.
7. Chowdhury S., Mohan R.S., Scott J.L. Reactivity of ionic liquids // Tetrahedron, 2007, v. 63, p. 2363-2389.
8. Fauzi M., Amin Ahmad H., Mat N.A., Saidina R. Esterification of oleic acid to biodiesel using magnetic ionic liquid: Multi-objective optimization and kinetic study // Applied Energy, 2014, vol. 114, iss. c., pp. 809-818.

**References**

1. Kerimov P.M., Əlşagrov O.M., Ağayev B.K. və b. Nano-TiO<sub>2</sub> (PC-500) və ion-maye katalizatorlarının iştirakı ilə təbii neft tərsusu əsasında benzil efrinin sintezi və tədqiqi // Azərbaycan neft təsərrüfatı, 2016, № 6, s. 40-43.
2. Kerimov P.M., Əlşagrov O.M., Nuriyev L.H., Əliyeva S.Q., Ağayev B.K., Quliyeva E.M. Ion mayesi 1,4-dimetil piperazindihidrosulfat katalizatorunun iştirakı ilə valeryan, kapron turşuları və difenilopropan propilen oksidinin monoefriri əsasında diefrirlərin sintezi və tədqiqi // Azərbaycan neft təsərrüfatı, 2017, № 1, s. 33-36.
3. Kerimov P.M., Əlşagrov O.M., Ağayev B.K., Zeynalov E.B., Quliyeva E.M. Nano-TiO<sub>2</sub> (PC-500) katalizatorunun iştirakı ilə trimetilopropan neft və  $\alpha$ -naftil sirkə turşuları əsasında monoefrirlərin sintezi və tədqiqi // Azərbaycan neft təsərrüfatı, 2014, № 3, s. 46.
4. Zhang Y.Q., Wang C., Li G.S. A novel method for the synthesis of carboxylic esters catalyzed by expandable graphite // Chinese Chemical Lett., 2003, vol. 14, No 1, pp. 17-19.
5. Yusifova L.M., Gurbanov H.N., Əliyeva S.G. Tsiklik poliolların simmetrik və qeyri-simmetrik efrirləri dizel yanajaqlarına çoxfunksiyalı əlavələr kimi / AMEA-nın akad. Y.H. Məmmədliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun 90 illik yubileyinə həsr olunmuş "Müasir kimyanın aktual problemləri" mövzusunda beynəlxalq elmi konfransın materialları, 2-4 oktyabr, 2019, s. 140.
6. Borodkin G.N., Shchubin V.G. Elektrophilnye reaktii aromaticheskikh i geteroaromaticheskikh soedineniy v ionnykh zhidkostyakh // Organicheskaya khimiya, 2006, t. 42, vyp. 12, s. 1761-1783.
7. Chowdhury S., Mohan R.S., Scott J.L. Reactivity of ionic liquids // Tetrahedron, 2007, vol. 63, pp. 2363-2389.
8. Fauzi M., Amin Ahmad H., Mat N.A., Saidina R. Esterification of oleic acid to biodiesel using magnetic ionic liquid: Multi-objective optimization and kinetic study // Applied Energy, 2014, vol. 114, iss. c., pp. 809-818.