

Sulfat turşusunun iştirakı ilə sintetik yağ turşularının C_7 - C_9 fraksiyasının monoetilenqlikol efirinin ω -xlor valerianat və ω -xlor enant etilenqlikol efirlərinin sintezi və tədqiqi (müzakirə təriqilə)

L.M. Əfəndiyeva, k.e.d.,

P.M. Kərimov, k.ü.f.d.,

O.M. Ələsgərova, k.ü.f.d.,

E.M. Quliyeva, k.ü.f.d., A.P. Musayeva

Neft-Kimyə Prosesləri İnstitutu

e-mail: ayselmusayeva.93@mail.ru

Açar sözlər: sintetik yağ turşusunun monoefiri, valerian turşusu, enant turşusu, etilenqlikol, mürəkkəb efir, antioksidant, dizel yanacağı, antidepressant xassəsi.

DOI.10.37474/0365-8554/2021-12-45-48

Синтез и исследование ω -валерианат и ω -хлор энант этиленгликолевых эфиров на основе моноэтиленгликолевого эфира синтетических жирных кислот фракции C_7 - C_9 в присутствии серной кислоты (в порядке обсуждения)

L.M. Əfəndiyeva, d.x.n., P.M. Kərimov, d.f.x.n., O.M. Aleskerova, d.f.x.n., Ə.M. Guliyeva, d.f.x.n., A.P. Musaeva
Институт нефтехимических процессов

Ключевые слова: моноэфир синтетической жирной кислоты, валериановая кислота, энантовая кислота, этиленгликоль, сложный эфир, антиоксидант, дизельное топливо, антидепрессорное свойство.

В присутствии сернокислотного катализатора на основе моноэтиленгликолевого эфира синтетических жирных кислот фракции C_7 - C_9 , взятых в соотношении 1:1.2 при температуре 110 °С, продолжительности реакции 3–4 ч, были синтезированы ω -валерианат и ω -хлор энант этиленгликолевые эфиры с выходом 72–75 %. Определены физико-химические показатели синтезированных эфиров и их структура идентифицирована аналитическим и спектральным методами. Синтезированные сложные эфиры были протестированы на предмет их антиоксидантных и антидепрессорных свойств для улучшения термостабильности дизельного топлива.

Müəlliflər ilk dəfə homogen ($HClO_4$, H_2SO_4) katalizatorların iştirakı ilə dihidroditsiklopentadienilsikloheksan karbon turşularının əsasında C_5 - C_{10} sıra alifatik spirtlərin mürəkkəb efirlərini sintez etmiş və onların xassələrini öyrənmişlər [1].

B.Q. Zeynalov və əməkdaşları H_2SO_4 , $HClO_4$ – katalizatorları iştirakında 1,4,5,8-bis-endometilenoktalin – 1,4,5,8-bis-endometilen-metiloktalin

The synthesis and study of ω -chlorine valerianate and ω -chlorine enant of ethylene-glycol esters based on monoethylenglycol ester of synthetic fatty acids from C_7 - C_9 fraction in the presence of sulphuric acid (in the order of discussion)

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

Keywords: monoester of synthetic fatty acid, valerianic acid, enanthic acid, ethylenglycol, compound ester, antioxidant, diesel fuel, antidepressant.

In the presence of sulphuric acid catalyst based on monoethylenglycol ester of synthetic acids from C_7 - C_9 fraction, ω -chlorine valerianate and ω -chloride enant ethylenglycol esters with the yield of 72–75 % have been synthesized in the ratio of 1:1.2 at the temperature 110 °C with 3–4 hours of reaction duration. Physical-chemical parameters of synthesized esters have been specified and their structure identified via analytical and spectral methods. Synthesized compound esters have been tested on the antioxidant and antidepressant properties to improve heat stability of diesel fuel.

karbon turşularının C_5 - C_{10} sıra alkil efirlərini və onların əsasında epoksi törəmələrini sintez etmişlər. Alınmış efirlərin polimer materialları üçün effektiv plastifikator kimi istifadəsi tövsiyə edilmişdir [2].

Sulfat turşusu katalizatoru iştirakında C_5 - C_{16} sıra alifatik karbon turşuları və çoxatomlu spirtlər əsasında pentaeritritin mürəkkəb efirləri sintez

edilmiş və onların göstəriciləri təyin olunmuşdur [3].

Tədqiqatçılar qatı sulfat turşusunun iştirakı ilə benzo turşusu və izooktil spirtinin efiqləşməsi reaksiyasının kinetikasını öyrənmişlər. Reaksiya müvafiq olaraq H₂SO₄ katalizatorunun iştirakı ilə (0.1 % kütlə, turşuya görə) komponentlərin II:I = 3:1÷10:1 mol nisbətində 127–157 °C-də izotermik reaktorda aparılmışdır [4].

Müəlliflər karbon turşularının spirtlərlə efiqləşməsi reaksiyalarında homogen və heterogen formada olan turşu xassəli – BF₃O(C₂H₅)₂, p-toluolsulfoturşu, HClO₄, H₂SO₄, seolit, silikagel və s. – katalizatorların istifadəsinə daha çox üstünlük vermişlər [5–7].

Ədəbiyyat materiallarında verilən istinadlara əsasən efiqləşmə reaksiyasında tətbiq olunan katalizatorlardan bəhs edilir. Bu katalizatorlardan istifadə edib, müxtəlif radikalı və çoxfunksiyalı yeni efiqlərin sintezi məqsəduyğundur.

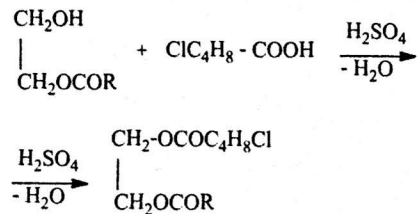
Məqalədə əsas məqsəd sintetik yağ turşusu (SYT) (C₇-C₉) fraksiyasının monoetilenqlikol efiri əsasında etilenqlikolun ω-xlor valerianat və ω-xlor enant efiqlərinin sintezi onların tətbiq sahələrinin müəyyən edilməsidir [8]. Tədqiqatları aparmaq üçün lazım olan xammalların fiziki-kimyəvi göstəriciləri cədvəl 1-də verilmişdir.

Maddələr	Qaynama temperaturu, °C	Sıxlıq, 20 °C-də, kq/m ³	Şüasındırma əmsali, 20 °C-də	Turşu ədədi, mq KOH/q
Sintetik yağ turşusunun C ₇ -C ₉ fraksiyasının monoetilenqlikol efiri	125–190/2.66·10 ⁻⁴ MPa	942	1.4382	0.50
ω-xlor valerian turşusu	110–112/2.66·10 ⁻⁴ MPa	1160	1.4560	410.2
ω-xlor enant turşusu	125–126/2.66·10 ⁻⁴ MPa	1090	1.4590	340.8

Cədvəl 1

SYT-nin (C₇-C₉) fraksiyasının monoetilenqlikol efiri və (ω)-xlor valerianat turşusu əsasında etilenqlikolun diefirinin sintezi, fiziki-kimyəvi göstəricilərinin analitik və spektral üsullarla təyini

Reaksiya aşağıdakı tənlik əsasında aparılmışdır:



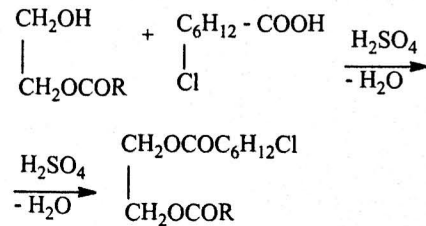
burada R – C₇ – C₉ SYT radikalıdır.

Reaksiya – kolbaya 35.8 q (0.2 mol) SYT-nin

C₇-C₉ fraksiyasının monoetilenqlikol efiri, 30 q (0.22 mol) ω-monoxlor valerian turşusu, katalizator kimi xlor turşuya görə hesablanmış qatı sulfat turşusundan 1 % kütlə və 100 ml həlledici – toluol əlavə edilərək 3 saat müddətində 110 °C temperaturda aparılmışdır. Bu müddət ərzində su ayırıcıda 4 q-a yaxın reaksiya suyu ayrılır. Reaksiyanın sonu alınan reaksiya suyunun miqdarı və turşu ədədinin stabililiyi təyin olunmuşdur. Reaksiya məhsulu otaq temperaturuna qədər soyudulub ayırıcı qıfı yerləşdirilərək 1 %-li qələvi məhlulu ilə neytrallaşdırılır, su ilə yuyulur. Xam efir vakuum nasosunun köməyiylə distillə olunur, 135–215/6.55·10⁻⁴ MPa fraksiyası yığılaraq analiz edilir. Sintez olunmuş SYT-nin C₇-C₉ fraksiyasının və ω – xlor valerian turşusunun qeyri-simmetrik diefirinin bəzi fiziki-kimyəvi göstəriciləri cədvəl 2-də verilmişdir. Sintez edilmiş efiqlərin İQ-spektri (C=O, C-O-C qrupları 1770–1730 və 1160 sm⁻¹ əlaqəsi, CH₂- və CH₃- qrupları müvafiq olaraq 1470–1452 və 1392–1365 sm⁻¹ rabitəsinin riyazi əlaqəsi, C-Cl əlaqəsi 760–730 sm⁻¹ və 700 sm⁻¹) müəyyən edilmişdir.

SYT-nin (C₇-C₉) fraksiyasının monoetilenqlikol efiri və (ω)-xlor enant turşusu əsasında etilenqlikolun diefirinin sintezi, fiziki-kimyəvi göstəricilərinin analitik və spektral üsullarla təyini

Reaksiya aşağıdakı tənlik əsasında aparılmışdır:



burada R – C₇ – C₉ SYT radikalıdır.

Reaksiya kolbasına 35.8 q (0.2 mol) SYT-nin (C₇-C₉) fraksiyasının monoetilenqlikol efiri, 36.2 q (0.22 mol) ω-monoxlor enant turşusu, katalizator kimi xlor turşuya görə hesablanmış qatı sulfat

turşusundan 1 % və 100 ml reaksiya suyu ilə azeotrop əmələ gətirən həlledici – toluol əlavə olunaraq, reaksiya 3–4 saat müddətində 110 °C temperaturda aparılmışdır. Bu müddət ərzində su ayırıcıda 4 q-a yaxın reaksiya suyu ayrılır. Reaksiyanın sonu ayrılan suyun miqdarı və turşu ədədinin stabililiyi təyin olunmuşdur. Reaksiya qarışığı otaq temperaturuna qədər soyudularaq ayırıcı qıfı yerləşdirilib 1 %-li qələvi məhlulu ilə neytrallaşdırılaraq yuyulur. Xam efir qarışığından həlledici – toluol su nasosunun köməyiylə distillə edildikdən sonra, efiqlərin 150–220 °C/6.55·10⁻⁴ MPa fraksiyası yığılaraq analiz edilir. Sintez olunmuş SYT-nin C₇-C₉ fraksiyasının və ω – xlor enant turşusunun etilenqlikol diefirinin bəzi fiziki-kimyəvi göstəriciləri cədvəl 2-də verilmişdir. Sintez edilmiş efiqlərin İQ-spektri (C=O, C-O-C qrupları 1770–1730 və 1160 sm⁻¹ əlaqəsi, CH₂- və CH₃- qrupları müvafiq olaraq 1470–1450 sm⁻¹ və 1390–1360 sm⁻¹ rabitəsinin riyazi əlaqəsi, C-Cl əlaqəsi 760–730 sm⁻¹ və 700 sm⁻¹) müəyyən olunmuşdur.

Nümunə 1 – Etilenqlikolun SYT (C₇-C₉) və ω-xlor valerianat efiri

Nümunə 2 – Etilenqlikolun SYT (C₇-C₉) və ω-xlor enant efiri

Cədvəl 3-də sintez edilmiş efiqlərin D/Y-də antidepressant kimi yoxlanılmasının nəticələri faizlə verilmişdir.

Cədvəl 3-dən göründüyü kimi, sintez olunmuş efiqlərin D/Y-də antidepressant xassələri qənaətbəxşdir.

SYT-nin (C₇-C₉) fraksiyasının monoetilenqlikol efiqlərinin ω-xlor valerianat (nümunə 1) və ω-xlor enant (nümunə 2) efiqləri hidrotəmizlənmiş D/Y-nin termooksidləşmə stabililiyini yaxşılaşdırmaq məqsədilə antioksidant sınaqları “JCAPT” laboratoriyası aparatında aparılmışdır. (ГОСТ 9144-79)-ə görə sınaqların şəraiti 120 °C-də, aparılma müddəti isə 4 saattir. Alınan nəticələr cədvəl 4-də verilmişdir.

Sintez olunmuş efiqlər D/Y-də antioksidant kimi də yoxlanılmış və müsbət nəticələr alınmışdır.

Cədvəl 2

Efiqlər	Qaynama temperaturu, °C, 6.65·10 ⁻⁴ MPa	C ₁₇ mm, %	ρ ₂₀ ²⁰ , kq/m ³	n _D ²⁰	Sabunlaşma ədədi, mq KOH/q		Turşu ədədi, mq KOH/q
					İctirabi	Naqari	
Etilenqlikolun SYT (C ₇ -C ₉) və ω-xlor valerianat efiri	135-215	72.0	0.9998	1.4510	370.2	380.0	0.8
Etilenqlikolun SYT (C ₇ -C ₉) və ω-xlor enant efiri	150-220	75.0	0.9980	1.4515	360.5	369.0	0.6

Sintez olunmuş efiqlərin hər birindən 100 q-a yaxın nümunələr hazırlanmış və dizel yanacağına (D/Y) antioksidant, antidepressant xassələri yoxlanılmışdır [9]. D/Y-nin istismar xassələrinin yaxşılaşdırılması məqsədilə hazırlanmış nümunələr NKPI-nin “Reaktiv və dizel yanacağı” laboratoriyasında sınaqdan keçirilmişdir.

Sintez edilmiş efiqlərin tərkibində aromatik radikal olduğu üçün həmin efiqlərin 0.004 % miqdarda əlavəsi ilə D/Y-də çöküntünün miqdarı 8.6-dan 0.4 mq-a qədər enmişdir.

Beləliklə, yeni efiqlər sintez edilmiş, fiziki-kimyəvi göstəriciləri təyin olunmuş və müəyyən edilmişdir ki, bu efiqlər gələcəkdə iqtisadi və ekoloji

Cədvəl 3

Göstəricilər	Aşqarsız	Nümunə 1			Nümunə 2		
		0.01	0.03	0.05	0.01	0.03	0.05
Bulanma	-19.3	-16	-15	-14	-18,5	-17,5	-17
Donma	-31.8	-29.5	-28	-27	-31	-30	-29

Cədvəl 4

Göstəricilər	Hidrotəmizlənmiş D/Y	Hidrotəmizlənmiş D/Y-də (0.004 % qatılıqda mürəkkəb efiqlər)	
		Nümunə 1	Nümunə 2
Termooksidləşmə sabitliyinin təyini, çöküntünün miqdarı, mq/100 ml yanacaqda	8.6	2.3	0.4

baxımdan sənaye üçün səmərəli hesab oluna bilər.

Nəticə

1. Sulfat turşusu katalizatorunun iştirakı ilə etilenlikolun SYT (C_7-C_9) fraksiyasının və ω -xlor enant valerianat, ω -xlor enant tərkibli qeyri-simmetrik mürəkkəb efirləri sintez edilmiş və xassələri öy-

rənilmişdir.

2. Sintez olunmuş efirlərin D/Y-də antioksidant və antidepressant xassələri yoxlanılmış və müəyən olunmuşdur ki, SYT (C_7-C_9) ω -xlor enant efirini 0.004 % qatılıqda D/Y-yə əlavə etdikdə çöküntünün miqdarı 8.6-dan 0.4 mq-a qədər azalır.

Ədəbiyyat siyahısı

1. A.c.1022963, СССР. Алкиловые эфиры дигидродисиклопентадиенил циклогексан карбоновой кислоты в качестве пластификаторов поливинилхлоридных композиций / Б.К. Зейналов, О.М. Алескерова, С.И. Искендерова и др. Опул. в. 1983, № 22, с. 56.
2. Зейналов Б.К., Искендерова С.И., Алескерова О.М., Дадашева Т.Г. Дигидродисиклопентадиенилметилцикло-гексан карбоновая кислота в качестве пластификаторов для ПВХ // Пластмассы, 1985, № 6, с. 39.
3. A.c. 1366507, СССР. Способ получения эфиров алифатических кислот с 5-16 атомами углерода многоатомных спиртов / С.Н. Харьков, А.А. Кузнецова, В.А. Кузмина и др. Опул. в. Б.И.1991, № 2, с. 180.
4. *Sadtowski J. Kulawska Marid, Krupa Krystana et al.* Sinteza estrow kwasu benzoesowedo i alkoholi N-oktylowogo oraz izo oktilowogo w obecności kwasu siarkowego jako katalizatora kinetika reakcii // Inz. Chem., / process., 2001, vol. 22, No , pp. 1243-1248.
5. *J.Chem. Kin (Jieht), Novak J.*, 1973, vol. 5, No 6, pp. 919-927.
6. *Novak J., Antosova J.* Coll. Crech. Chem., 1970, vol. 35, No 4, pp. 1096-1104.
7. Пономарев Ф.Г. Труды Воронежского государственного университета, 1956, т. 40, т.49, с. 150-154, 151-154.
8. Зейналов Б.К. и др. Синтез сложных моноэфиров этиленгликоля // Азербайджанское нефтяное хозяйство, 1967, № 3, с. 42-44.
9. Капустин В.М. Нефтяные и альтернативные топлива с присадками и добавками. – М.: "КолосС", 2008, 230 с.

References

1. A.c.1022963, SSSR. Alkilovye efiry digidroditsiklopentadienil tsiklogeksan karbonovoy kisloty v kachestve plastifikatorov polivinilxloridnykh kompozitsiy / B.K. Zeynalov, O.M. Aleskerova, S.I. Iskenderova i dr. Opubl. v 1983, No 22, s. 56.
2. *Zeynalov B.K., Iskenderova S.I., Aleskerova O.M., Dadasheva T.G.* Digidroditsiklopentadienilmetilsiklo-geksan karbonovaya kisloty v kachestve plastifikatorov dlya PVKH // Plastmassy, 1985, No 6, s. 39.
3. A.c. 1366507, SSSR. Sposob polucheniya cfirov alifaticheskikh kislot s 5-16 atomami ugleroda mnogoatomnykh spirtov / S.N. Kharkov, A.A. Kuznetsova, V.A. Kuzmina i dr. Opubl. v B.I. 1991, No 2, s. 180.
4. *Sadtowski J., Kulawska Marid, Krupa Krystana et al.* Sinteza estrow kwasu benzoesowedo i alkoholi N-oktylowogo oraz izo oktilowogo w obecności kwasu siarkowego jako katalizatora kinetika reakcii // Inz. Chem., / process., 2001, vol. 22, No , pp. 1243-1248.
5. *J.Chem. Kin (Jieht), Novak J.*, 1973, vol. 5, No 6, pp. 919-927.
6. *Novak J., Antosova J.* Coll. Crech. Chem., 1970, vol. 35, No 4, pp. 1096-1104.
7. *Ponomaryov F.G.* Trudy Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta, 1956, t. 40, t. 49, s. 150-154, 151-154.
8. *Zeynalov B.K. i dr.* Sintezy slozhnykh monoefirov etilenglikolya // Azerbajdzhanskoe neflyanoie khozaistvo, 1967, No 3, s. 42-44.
9. *Kapustin V.M.* Neftyanye i al'ternativnye topliva s prisadkami i dobavkami. – M.: "KolosS", 2008, 230 s.