

İon mayesi katalizatorunun iştirakı ilə etilenqlikolun monooleat efiri və benzo turşusu əsasında qeyri-simmetrik oleat-benzoat diefirlərinin sintezi və tədqiqi

Kimya və kimya texnologiyası

Kərimov P.M.

Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu

E-mail: n.a.mamedova@inbox.ru

İon mayesi n-metilpirralidonhidrosulfat katalizatorunun iştirakı ilə etilenqlikolun monooleat efiri və benzo turşusu əsasında 1,1:1 nisbətində, 110°C temperaturda 5-6 saat müddətində etilenqlikolun monooleat və oleat-benzoat efirləri 75-80% çıxımla sintez edilmişdir. Sintez edilmiş efirlərin fiziki-kimyəvi göstəriciləri təyin edilmiş və spektral üsulla identifikasiya olunmuşdur. Sintez edilmiş efirlər dizel yanacağıının termooksidləşmə stabilliyini yaxşılaşdırmaq məqsədilə sınaqdan keçirilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, bu efirlərin dizel yanacağıında antioksidant kimi tətbiqi mümkündür.

Açar sözlər: benzo turşusu, olein turşusu, etilenqlikolun monooleat efiri, ion mayesi, qeyri-simmetrik efir, mürəkkəb efir, antioksidant, dizel yanacağı.

Giriş

Tədqiqatçılar Liyus katalizatoru – $AlCl_3$ və NaJ qarışığından istifadə edərək həlledici kimi asetonitril mühitində aromatik turşularla alifatik spirtlər əsasında efirləşmə reaksiyaları aparmışlar. Sintez edilmiş aşağı molekül kütləsinə malik olan efirlər müxtəlif sahələrdə həlledici kimi tətbiq edilmişdir [1].

Karbon turşularının spirtlərlə efirləşmə reaksiyaları katalizator kimi p-toluolsulfoturşu və həlledici kimi müxtəlif tərkibli ion mayeləri götürülərək otaq temperaturunda öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, həlledici kimi ion mayesi istifadə olunduqda reaksiyanın kimyəvi tarazlığı sabit qalır [2].

Müəlliflər yüksəkeffektli efirləşmə reaksiyasını aparmaq üçün heterogen katalizator kimi titan və bentonit gilindən (tərkib hissəsi montmorillonit) istifadə etməklə onun karbon turşuları ilə spirtlər arasında gedən reaksiya üçün effektiv stimulyator olduğunu müəyyən etmişlər. Katalizatoru sistemdən ayırmaq və təkrar təcrübələrdə tətbiq etmək mümkündür [3].

Çin alimləri karbon turşularının spirtlərlə efirləşmə reaksiyalarında xüsusi səthi böyük olan qrafitdən istifadə etmiş və yüksək çıxıma nail olmuşlar [4].

Alimlər bitsiklo [2,2,1] – hept-2-en-5-karbon turşusunun efirlərini turşunun xloranhidridinə müxtəlif spirtlərə təsirindən sintez etmişlər. Reaksiya otaq temperaturunda, üçlü aminlərin iştirakında üzvi həlledici mühitində aparılmışdır. Əsas məhsulun çıxımı 90-95% təşkil edir. Alınmış birləşmə polivinilxlorid polimeri üçün effektiv plastifikator kimi tətbiq olunmuşdur [5].

1914-cü ildən ion mayesindən istifadə olunmasına baxmayaraq, son 10 ildə həmin mayenin həm katalizator, həm də həlledici kimi tətbiq olunma sahələri elmdə geniş yer tutmuşdur. İon mayesi fiziki-kimyəvi xüsusiyyətlərinə görə perspektivi olan maddədir (stabildir, ərimə temperaturu aşağıdır və s.). İM-üzvi-, qeyri-üzvi və polimer maddələri üçün yaxşı həlledici olub yanma-

ya qarşı davamlıdır [6-7].

Tədqiqatçılar olein turşusu ilə metil spirti arasında aparılan efirləşmə reaksiyasında katalizator kimi tərkibi 1-butil-3-metilidazolun dəmir dörd xlorid ilə qarışığından alınan - metal tərkibli ion mayesini [BMİM]·[FeCl₄] tətbiq etmişlər. Turşu:spirtin molyar nisbəti 1:22, katalizatorun miqdarı 0,003 mol, temperatur 65°C və reaksiyanın aparılma müddəti 3,6 saat olmuşdur. Yüksək molekullu yağ turşuları əsasında biodizel yanacağının sintezində [BMİM]· [FeCl₄] qarışığının katalizator kimi istifadəsi məqsədəuyğundur. Çünki bu katalizator həm yeni, həm də fəal katalizatordur [8].

Məqalədə ədəbiyyat materiallarında verilən istinadlara əsasən efirləşmə reaksiyasında tətbiq olunan katalizatorlardan bəhs edilir. Buradan belə nəticə çıxarmaq olar ki, yeni katalizatorlardan istifadə edib, müxtəlif radikalı və çoxfunksiyalı yeni efirlər sintez etmək məqsədəuyğundur.

Məsələnin qoyuluşu

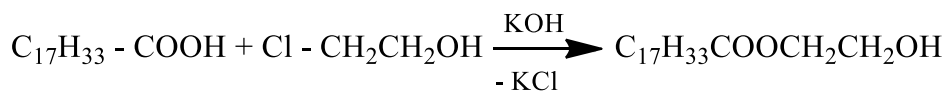
Məqalədə əsas məqsəd etilenqlikolun monooleat efiri və benzoy turşusu əsasında ion mayesi katalizatorunun iştirakı ilə yeni qeyri-simmetrik efirlərin sintezi və onların tətbiq sahələrinin müəyyən edilməsidir. Bu efirlərin sintezində katalizator kimi istifadə edilən ion mayesi n-metilpirralidonhidrosulfatın turşu ədədi 560 mq KOH/q təşkil edir. Tədqiqatların aparılması üçün lazım olan xammalların fiziki-kimyəvi göstəriciləri cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1. İstifadə olunan xammalların fiziki-kimyəvi göstəriciləri

Maddələrin adları	Qaynama temperaturu, °C	Sıxlıq, ρ ₄ ²⁰ , kq/m ³	Şüasındırma əmsalı, n _D ²⁰	Turşu ədədi, mq KOH/q
Olein turşusu	230-235/14,0 kPa	895,0	1,4578	196,5
Benzoy turşusu	249-253	126,5	-	350,0
Etilenxlorhidrin	128-130	120,1	1,4415	0,5

Qeyd etmək olar ki, etilenqlikolun oleat-benzoat diefirini sintez etmək üçün əvvəlcə olein turşusu və etilenxlorhidrin əsasında qələvi iştirakında olein turşusunun monoetilenqlikol efiri sintez edilmişdir.

Olein turşusunun monoetilenqlikol efiri aşağıdakı reaksiya əsasında aparılmışdır:

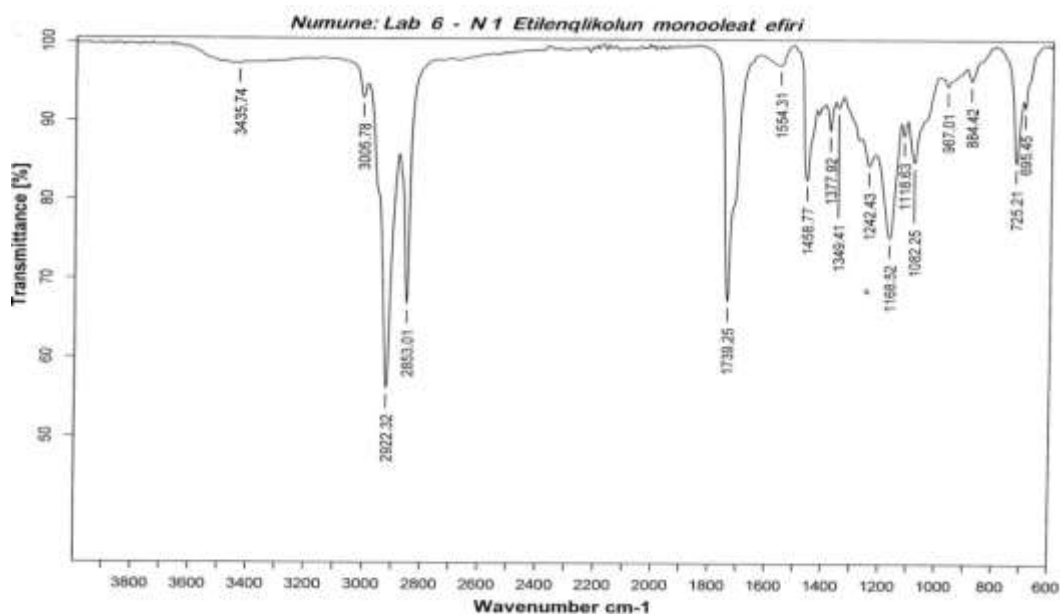


Qarışdırıcı, qızdırıcı, termometr, əks soyuducu, damcı qıfı ilə təchiz olunmuş dördboğazlı reaksiya kolbasına lazım olan qədər olein turşusu yerləşdirilir. Qızdırılmaqla və qarışdırılmaqla onun üzərinə əvvəlcədən hazırlanmış kalium qələvisinin 30%-li sulu məhlulu damcı qıfı vasitəsi ilə əlavə edilir (Məhlulun pH=7,2÷7,4 intervalında olmalıdır). Reaksiyanın temperaturunu 90-100°C saxlamaqla damcı qıfı vasitəsi ilə 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 monoetilenqlikol efinin göstəriciləri cədvəl 2-də verilmişdir.

Etilenqlikolun monooleat efinin spektri Almaniyanın “Bruker” firmasının “ALPHA” İQ-Fure spektrometrində çəkilmiş aşağıdakı udma zolaqlarında müşahidə olunmuş və şəkil 1-də təsvir edilmişdir.

Cədvəl 2. Sintez olunmuş efirlərin fiziki-kimyəvi göstəriciləri

Efirlərin adları	Şüasındırma əmsalı, n_D^{20}	Sıxlıq, ρ_4^{20} , kg/m^3	Sabunlaşma ədədi, mq KOH/q		Turşu ədədi, mq KOH/q	Çıxım, %
			Təcrübi	Nəzəri		
Etilenqlikolun monooleat efiri	1,4691	930,0-934,0	-	-	0,50	80,5
Etilenqlikolun oleat-benzoat efiri	1,4776	969,0-970,0	252,0	260,15	0,80	75,0

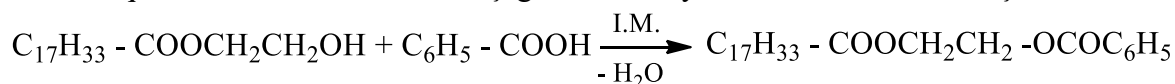


Şəkil 1. Etilenqlikolun monooleat efirinin İQ-spektri

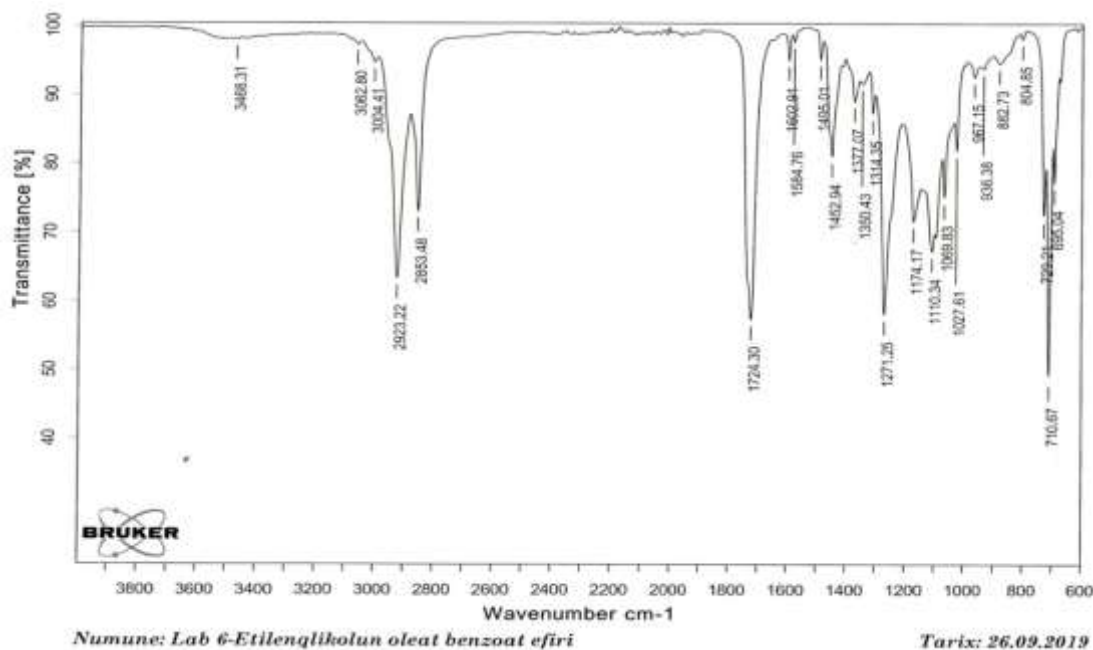
725 sm^{-1}	- CH_2 qrupunun C-H rabitəsinin riyazi rəqsi;
884, 967 sm^{-1}	- $-\text{HC}=\text{C}-$ qrupunun C-H rabitəsi;
1082, 1118 sm^{-1}	- $-\text{COH}$ qrupunun C-O əlaqəsinin valent rəqsi;
1168, 1242 sm^{-1}	- mürəkkəb efirin C-O-C əlaqəsi;
1739 sm^{-1}	- mürəkkəb efirin C=O əlaqəsi;
3435 sm^{-1}	- COH qrupunun O-H rabitəsinin valent rəqsi;
1349, 1377, 1458,	- CH , CH_3 və CH_2 qruplarının C-H rabitəsinin
2853, 2922 sm^{-1}	- deformasiya və valent rəqsi;
3005 sm^{-1}	- $-\text{HC}=\text{C}-$ qrupunun C-H rabitəsi

Həll üsulları

Etilenqlikolun oleat- benzoatefiri aşağıdakı reaksiya əsasında sintez edilmişdir:



Reaksiya kolbasına 65,2 qram (0,2 mol) etilenqlikolun monooleat efiri, 22,5 qram (0,21 mol) benzoy turşusu, 5 küt.% turşuya görə hesablanmış n-metil pirralidondihidrosulfat katalizatoru, 100 ml toluol yerləşdirilərək 110°C temperaturda 6-7 saat müddətində qarışdırılır və 5,0 qrama yaxın reaksiya suyu ayrılır. Reaksiyanın sonluğu ayrılan reaksiya suyunun miqdarı və turşu ədədinin stabilliyi ilə təyin edilir. Reaksiya məhsulu soyudularaq ayırıcı qıfda neytrallaşdırılır və yuyulur. Su nasosunun köməkliliyi ilə həlledici distillə edilib ayrılır, sonra xam efir qızdırılaraq filtirdən süzülərək analiz edilir. Analizin göstəriciləri cədvəl 2-də verilmişdir. Efirin çıxımı nəzəri çıxıma görə 75%-dir. Etilenqlikolun monooleat efiri və benzoy turşusu əsasında sintez edilmiş qeyri-simmetrik mürəkkəb diefirinin spektri çəkilmiş və aşağıdakı udma zolaqlarında müşahidə olunmuşdur (şəkil 2).



Şəkil 2. Etilenqlikolun oleat-benzoat efirinin İQ-spektri:

1724 sm^{-1}	- mürəkkəb efirin C=O əlaqəsi;
3004, 3062 sm^{-1}	- doymamış karbohidrogen və benzol həlqəsinin HC=C- qrupunun C-H rabitəsinin valent rəqsi;
695, 710, 729 sm^{-1}	- monoəvəzolunmuş benzol həlqəsi;
804, 882, 936, 967 sm^{-1}	- doymamış karbohidrogenin HC=C- qrupunun C-H rabitəsi;
1027, 1069 sm^{-1}	- C-O əlaqəsi;
1110, 1174, 1271 sm^{-1}	- mürəkkəb efirin C-O-C əlaqəsi;
1314, 1350, 1377, 1452, 1495 sm^{-1}	- CH ₃ və CH ₂ qruplarının C-H rabitəsinin deformasiya rəqsi;
2853, 2923 sm^{-1}	- CH ₃ və CH ₂ qruplarının C-H rabitəsinin valent rəqsi;
1584, 1602 sm^{-1}	- benzol həlqəsinin C=C əlaqəsi

Sintez olunmuş efirlərdən nümunələr hazırlanmış və dizel yanacağında antioksidant xassəsi yoxlanılmışdır. Dizel yanacaqlarının (D/Y) istismar xassələrinin yaxşılaşdırılması məqsədilə hazırlanmış nümunələr NKPI-nin “Reaktiv və dizel yanacaqları” laboratoriyasında sınaqdan keçirilmişdir. Sınaq “JICAPT” laboratoriya aparatında 120°C-də 4 saat müddətində aparılmış və nəticələr cədvəl 3-də verilmişdir.

Nümunə 1. Etilenqlikolun monooleat efiri;

Nümunə 2. Etilenqlikolun oleat-benzoat efiri.

Cədvəl 3. Hidrotəmizlənmiş dizel yanacağında sınaqdan keçirilmiş diefirlərin göstəriciləri

Göstərici	Aşqarsız	Nümunə 1	Nümunə 2
Termooksidləşmə stabilliyi, 120°C-də 4 saat ərzində əmələ gələn çöküntünün miqdarı, mq/100 ml yanacaqda	8,6	2,4	4,1
	2,0	0,3	0,4

Cədvəl 3-dən görünür ki, nümunə № 1 termooksidləşmə stabilliyini aşqarsız 8,6 mq-dan 2,4 mq-a, nümunə № 2-də isə 4,1 mq-a qədər azalır. Belə ki, tərkibində yüksəkmolekullu doymamış alifatik radikal və hidroksil qrupu saxlayan etilenqlikolun monooleat efiri termooksidləşmə stabilliyini 8,6 mq-dan 2,4 mq-a qədər azaldır. Bu nümunələr çöküntünün miqdarını yanacaqda müvafiq olaraq 2,0 mq-dan 0,3-0,4 mq-a qədər azaltmışdır.

Beləliklə, nəticələrə görə demək olar ki, bu efirləri D/Y-nın termooksidləşmə stabilliyini yaxşılaşdıran səmərəli antioksidant kimi istifadə etmək olar.

Nəticə

1. Qələvi iştirakında etilenqlikolun monooleat efiri sintez edilmiş və onun əsasında yeni oleat-benzoat qeyri-simmetrik efiri ion mayesi katalizatoru iştirakında sintez edilmişdir. Sintez edilmiş efirlərin fiziki-kimyəvi göstəriciləri təyin olunmuş və quruluşları müasir spektral üsulla təsdiqlənmişdir.

2. Sintez edilmiş efirlərdən sınaq nümunələri hazırlanmış, onların dizel yanacağında termooksidləşmə stabilliyi və çöküntünün miqdarı mq/100 ml yanacaqda, aşqarsız və aşqarlı yoxlanılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, tərkibində hidrosil qrupu-yüksəkmolekullu doymamış alifatik və aromatik turşu radikalları olan etilenqlikolun qeyri-simmetrik efirləri dizel yanacağında termooksidləşmə stabilliyini yaxşılaşdıran, yəni çöküntünün miqdarını azaldan aşqar kimi istifadə oluna bilər.

Ədəbiyyat

1. Karade N.N, Shirodkar S.G., Potrekar R.A. et al. An exceedingly efficient and chemoselective esterification with activated alcohols using $AlCl_3[Na]CH_3CN$ sistem. // Syntetic Communications. – 2004, №34. – Pp.3391-3396.

2. Jiang T., Chang Y.H., Zhao G.Y. et al. Effect of ionic-liquids on the chemical equilibrium of esterification of carboxylic acids with alcohols. // Syntetic Communications. – 2004. – Vol.34, №2. – Pp.225-230.

3. Kawabata T., Mizugaki T., Ebitani K. et al. Highly efficient esterification of carboxylic acids with alcohols by montmorillonite-enwrapped titanium as a heterogeneous acid catalyst. // Tetrahedron Lett. – 2003. – Vol.44, №51. – Pp.9205-9208.

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, №1. – Pp.17-19.

5. Мамедов Э.Г., Гасанов А.Г., Гусейнов Н.С., и др. Ненасыщенные эфиры замещённых бицикло [2,2,2] – гепт-2-ен-5-карбоновых кислот. / IV Бакинская Международная Мамадалиевская Нефтехимическая Конференция. Тезисы докладов. 19-22 сентября, 2000. – Баку, 2000. – С.49.

6. Бородкин Г.Н., Щубин В.Г. Электрофильные реакции ароматических и гетероароматических соединений в ионных жидкостях. // Орган. химия. – 2006. – Т.42, вып. 12. – С.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: Multiobjective optimization and kinetic study. // Applied Energy. – 2014. – Vol.114. – Pp.809-818.

Резюме

Керимов П.М.

Синтез и исследование несимметричного олеат-бензоат диэфира на основе моноолеата этиленгликоля и бензойной кислоты в присутствии ионно-жидкостного катализатора

На основе моноолеатэтиленгликолевого эфира и бензойной кислоты в присутствии ионно-жидкостного п метилпирралидонгидросульфат катализатора, в соотношении 1:1,1, при температуре 110° С, в среде растворителя - толуола и продолжительности реакции 5-6 часов, были синтезированы олеат-бензоат эфиры с выходом 75-80%. Определены физико-

химические показатели синтезированных эфиров спектральным методом, доказана 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.

Ключевые слова: бензойная кислота, олеиновая кислота, моноолеатовый эфир этиленгликоля, ионная жидкость, несимметричный эфир, сложный эфир, антиоксидант, дизельное топливо.

Summary

Karimov P.M.

Synthesis and study of dissymmetrical oleate-benzoate diester based on ethylene glycol monooleate and benzoic acid in the presence of an ionic-liquid catalyst

Based on monooleate ethylene glycol ester and benzoic acid in the presence of an ionic liquid p - methylpyrrolidonehydrosulfate catalyst, in a ratio of 1:1,1 at a temperature of 110 ° C, in a solvent medium of toluene and a reaction time of 5-6 hours, ethylene glycol monooleate and oleate-benzoate ester were synthesized with a yield of 75-80%. The physic-chemical parameters of the synthesized esters were determined by the spectral method, and their identification was proved. The synthesized esters were tested to determine the thermal oxidative stability of diesel fuel. It has been established, that these esters improve the thermal oxidative stability of the fuel and can be used as antioxidants.

Key words: benzoic acid, oleinic acid, ethylene glycol monooleate ester, ionic liquid, dissymmetrical ester, ester, antioxidant, diesel fuel.