

## NAFTEN TURŞULARININ EFİRLƏŞMƏ REAKSİYALARI ÜÇÜN POLİMER ƏSASLI YENİ KATALİZATORLAR

G.İ.Əmənullayeva, R.V.Əliyeva, S.Z.Əliyeva, L.H.Nuriyev

*AMEA-nın Neft Kimya Prosesləri İnstitutu*

*Polistirol və ataktik polipropilenin stirol ilə calaq sopolimerləri əsasında yeni tip sulfokationitlər sintez olunmuş və onların sintetik naften turşularının mürəkkəb efirlərinin alınması reaksiyalarında effektivliyi müəyyən olunmuşdur. Alınan məhsullar gel-nüfuzedici xromatoqrafiya, İQ spektroskopiya üsulları ilə identifikasiya olunmuşdur.*

Məlumdur ki, naften turşularının mürəkkəb efirləri əsasən naften turşularının spirtlərlə birbaşa efirləşməsindən, mürəkkəb efirlərin yenidən efirləşməsindən, naften turşularının doymamış karbohidrogenlərlə birləşməsindən, müxtəlif metalnaftenatlarının hallogen tərkibli karbohidrogenlərlə dəyişmə reaksiyasından alınır [1-3]. Bəzi mineral turşular (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> və s.), başqa turşu birləşmələri (*n*-toluol sulfoturşu və s.), stirol-divinilbenzol əsaslı ion-mübadilə qətranları (KU-2, KU 2-8, Amberlite IR-1, Dowex HCR-S, Lewatit S-100, Purolite c-100e, Marathon C, Monosphere 650 C, Monosphere 500 C və s.), PC-500 markalı nano ölçülü titan-2 oksidləri [4] efirləşmə reaksiyalarında katalizator kimi istifadə olunurlar. Turşu tipli homogen katalizatorların yüksək aktivlik göstərməsinə baxmayaraq onlar təkrar istifadə oluna bilmirlər və onların məqsədli məhsuldan ayrılması zamanı korroziya və ətraf mühit problemləri qarşıya çıxır. Polimer tipli ion-mübadilə qətranları bu proseslərin heterogen katalizatorları kimi daha əlverişlidir. Bu katalizatorlar əsasən tikili quruluşlu və yüksək fiziki-mexaniki xassələrə malik olan polimer matrisaların (əsasən stirol-divinilbenzol sopolimerləri) sulfolaşması vasitəsilə hazırlanır. Lakin onlar çox yüksək olmayan aktivliyə, reaksiya mühitlərində az şişmə qabiliyyətinə, aşağı termostabilliyə malikdirlər. Efirləşmə reaksiyaları üçün ədəbiyyatda tikili quruluşa malik olmayan calaq sopolimer matrisaları əsasında kationitlərin alınması və istifadəsi haqqında məlumat məhdud saydadır.

Təqdim olunan məqalədə sintetik naften turşularının (SNT) mürəkkəb efirlərinin alınmasında stirolun bir sıra poliolefinlərlə calaq

sopolimerləri əsasında alınmış sulfokationitlərin effektivliyinin müqayisəli tədqiqi üzrə alınan bəzi nəticələr verilmişdir.

### TƏCRÜBİ HİSSƏ

SNT naften konsentratının dəyişkən valentli metallonaftenatların iştirakında havanın oksigeni ilə oksidləşməyə uğradılması ilə alınmışdır [5,6]. Naften konsentratının alınması üçün başlanğıc xammal kimi neftin naften əsaslı 260-360°S orta fraksiyası nikelxrom katalizatoru iştirakında hidrogenləşdirilir. SNT müvafiq fiziki-kimyəvi göstəricilərə: 215-255 molekul kütləyə, 1.5-2% neytral karbohidrogenlərə, 96-98 % turşuya, 75-180°S qaynama temperaturuna (Tqay), 0.95-0.97 q/sm<sup>3</sup> sıxlığa (d<sub>420</sub>), 1.453-1.465 şüa sındırma əmsalına (nd<sub>20</sub>), (-35)-(-40)°S donma temperaturuna (Tdon), 170-175°S alışma temperaturuna (Tal) malik olmuşdur.

Sulfokationitlər - polimer matrisa kimi polistirol, ataktik polipropilenin stirol monomeri ilə yeni effektiv üsullarla [7-9] alınmış "calaq" sopolimerləri əsasında sintez olunmuşdur. Polistirol kimi həm sənaye nümunələri, həm də stirol monomerinin bir sıra xloralüminat tipli ion mayeləri və müxtəlif metalkomplekslər iştirakında sintez olunmuş məhsulları (molekul kütləsi 390-dan 6000-ə qədər) istifadə olunmuşdur [10-11]. Sintez olunmuş calaq sopolimerlər məlum üsullar ilə dixlormetan və dixloretan həllediciləri mühitində oleum vasitəsilə sulfolaşdırılmışdır [12]. "Calaq" sopolimerlərin sulfotörəmələrinin statistik həcmi mübadilə tutumu (4.5-6.0 мг-экв/гр), suda şişməsi (200-310% qədər), Brinellə görə bərklik

(12-17 kq/mm<sup>2</sup>) göstəriciləri məlum üsullarla müəyyən edilmişdir [13].

Sulfolaşmış calaq sopolimerlər (sabit çəkiyə gələnə qədər vakuumba qurudulmuş və 1% çəki miqdarında götürülmüşdür) katalizator kimi istifadə olunmaqla SNT ilə spirlərin efirləşmə reaksiyaları Din-stark aparatı, termometr, qarışdırıcı və termostat ilə təchiz edilmiş üçboğazlı kolbada seçilmiş şəraitdə (t=125-130°S, vaxt=4saat) aparılmışdır. Efirləşmə reaksiyaları üçün turşu və spirt 1/1.2 molyar nisbətə götürülmüşdür. Reaksiya zamanı alınan məhsullar distillə suyu ilə otaq temperaturunda yuyulmuş, vakuum altında qovulmuş və turşu ədədləri turşu-qələvi titrlənməsi vasitəsilə müəyyən olunmuşdur [12]. Məhsullar distillə suyu ilə yuyulmadan da turşu ədədləri təyin edilmiş və alınan əvvəlki nəticələr ilə üst-üstə düşmüşdür.

Spirt komponenti kimi – 88.15 molekul kütləyə, 132°S qaynama temperaturuna, -117.2°S donma temperaturuna, 0.806 q/sm<sup>3</sup> sıxlığa malik izoamil; 102.18 molekul kütləyə, 157.47°S qaynama temperaturuna, -51.6°S donma temperaturuna, 0.8186 q/sm<sup>3</sup> sıxlığa malik heksanol-1; 116.21 molekul kütləyə, 176.1°S qaynama temperaturuna, -34.1°S

donma temperaturuna, 0.8219 q/sm<sup>3</sup> sıxlığa malik heptanol-1 spirti götürülmüşdür. Sintez olunmuş mürəkkəb efirlərin molekul kütlə xarakteristikaları (orta ədədi molekul kütləsi -  $M_n$ , orta kütləvi molekul kütləsi -  $M_w$ , molekul kütlə paylanması -  $M_w/M_n$ ) «HIGH pressure pump HPP 5001» markalı gel-nüfuzədi xromatoqraf vasitəsilə elüent kimi dimetilformamid istifadə olunmaqla təyin edilmişdir.

Efirləşmə reaksiyalarının məhsullarının İQ-spektrləri "UR-20" cihazında çəkilmişdir.

## NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

SNT ilə seçilmiş spirlərin efirləşmə reaksiyaları müqayisəli şəkildə bir sıra katalizatorlar iştirakında aparılmışdır. Müqayisə üçün polimer tipli katalizatorlar kimi KU-2, KU2-8 götürülmüşdür. Bu katalizatorların katalitik aktivlikləri polistirolun stiroil ilə calaq sopolimerlərinin sulfotörəməsi (PSK), və ataktik polipropilenin stiroil ilə calaq sopolimerlərinin sulfotörəməsi (PPK) əsasında sintez olunmuş yeni katalitik sistemlər ilə müqayisəli yoxlanılmışdır. İlkin turşunun və son məhsulların turşu ədədləri təyin edilmiş və müqayisə olunmuşdur (cədvəl 1).

**Cədvəl 1.** SNT (q.b 250°S – q.s 355°S, T.ə.=256 mq KOH/q) və müxtəlif spirlərin PSK, PPK katalizatorları iştirakında efirləşmə reaksiyalarının nəticələri

(Şərait: T=125-130°S, vaxt=4 s., SNT:spirt 1:1.2 mol, katalizator – 1.2 çəki %)

Katalizator	Spirt	Reaksiya məhsullarının turşu ədədi, mq KOH/q	Efirləşmə dərəcəsi, %
PSK	heksanol	12.8	95
	heptanol	4.1	98.4
	izoamil	21.8	91.5
PPK	heksanol	48.6	81
	heptanol	6.6	97.4
	izoamil	6.6	97.4

Cədvəl-1-dən görüldüyü kimi yeni sulfokationit iştirakında alınan məhsulun məlum metodikalara əsasən hesablanmış [14] efirləşmə dərəcəsi yüksəkdir. Məlum KU-2, KU-2-8 katalizatorlarının iştirakında identik şəraitdə aparılan təcrübələrdə isə efirləşmə dərəcəsinin 85%-dən aşağı olduğu müəyyən edilmişdir. Bu hal özünü həm də reaksiya nəticəsində ayrılan suya nəzərən də göstərmişdir. Yeni katalizator-

lar iştirakında ayrılan suyun miqdarı çox, məlum katalizatorlar ilə isə az olmuşdur. Azeotrop əmələgətirici kimi toluolun istifadəsi ilə də bu hal müşahidə olunmuşdur. Müəyyən olmuşdur ki, yeni tipli sintez olunmuş sulfokationitin xassələri seçilmiş matrisadan, monomerin zəncir boyunca paylanması və polimerin tərkibinə daxil edilmiş sulfo-qrupların sayından asılıdır. Bu fakt sadə efirlərin də

alınması zamanı da müşahidə olunmuşdur [13]. PSK və PPK əsasında təklif olunan katalizatorlar maksimal calaq dərəcəsi 70 küt.%-dən aşağı olmayan və 75 küt.% qədər olan, calaq zəncirlərinin molekulyar çəkisi  $3000 \leq M_n \leq 20000$  və polistirol zəncirlərinin paylanma tezliyi  $3,3 \leq N \leq 21$  olan kationitlərdir. SNT-nin heptanol ilə efirləşmə reaksiyasında efirləşmə dərəcəsi katalizator kimi PSK iştirakında 98.4 %, PPK iştirakında 97.4%,

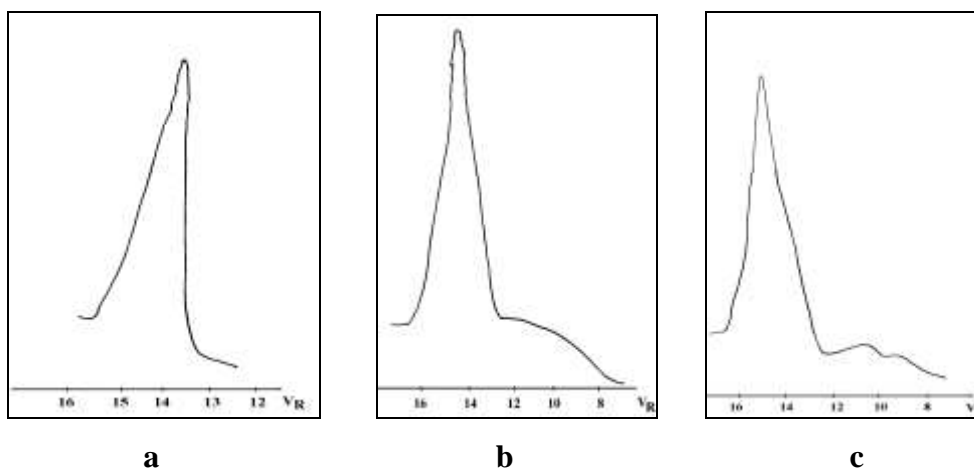
KU2-8 iştirakında 98.6 %, KU-2 iştirakında 98.6 % alınmışdır. PSK və PPK katalizatorlarının bir neçə dəfə istifadə olunduqdan sonra da öz ilkin katalitik aktivliyini saxlaması müşahidə olunmuşdur. Alınan məhsulların fraksiyalaşdırılması (cədvəl 2) aparılmış, sonra isə bunlar gel-nüfuzedici xromatoqrafiya (şəkil), İQ spektroskopiyaya vasitəsilə identifikasiya olunmuşdur.

**Cədvəl 2.** SNT-nin heptanol ilə efirləşmə məhsullarının fraksiyalaşdırılması

Katalizator	Reaksiya məhsullarının fraksiya tərkibi, çəki %		
	I fr, 270°C-də qovulan	II fr, 335-345°C-də qovulan	III fr, 345°C-dən sonra qalıq
PSK	35.34	60.60	1.79
PPK	39.00	59.50	1.50

PSK və PPK iştirakında SNT-nin heptil efirinin 20 mm.c.s. təzyiqdə, 270-345 °C otaq temperaturuna müvafiq olan intervalda fraksiyalaşdırılması aparılmışdır. Bu zaman turşu ədədləri bir-birinə yaxın olan ümumilikdə 4.1 mq

KOH/qr olan 2 fraksiya alınmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, 345 °C-dən yuxarı temperaturalarda qovma nəticəsində qətranlaşmış fraksiyanın miqdarı 1.79 çəki % təşkil etmişdir.



SNT və onun heptil efirinin xromatoqramları: a) SNT, b) PSK katalizatoru iştirakında alınan efir, c) KU2-8 katalizatoru iştirakında alınan efir.

Xromatoqrafik ayrılardan görünür ki, alınan məhsullar molekulyar kütlə xarakteristikalarına əsasən ilkin SNT-dən fərqlənirlər. SNT-nin maksimum nöqtədə molekulyar kütləsi 210 olmuşdur. PSK katalizatoru iştirakında alınan SNT-nin heptil spirti ilə reaksiya məhsulu -  $M_w = 940$ ,  $M_n = 400$ ,  $M_w/M_n = 2,35$ ; KU-2 katalizatoru iştirakında alınan reaksiya məhsulu -  $M_w = 885$ ,  $M_n = 370$ ,  $M_w/M_n = 2,30$

göstəricilərinə malik olmuşdur. Hər iki efirin maksimum nöqtədə molekulyar kütləsi nəzəri hesablama (M=326) çox, M=460 olmuşdur. Bu fakt da alınan SNT-nin efirlərində həll olmuş şəkildə oliqomer məhsulların olmasına sübutdur. Şəkildən görüldüyü kimi efirlərin xromatoqramlarında məqsədli məhsuldan başqa əlavə piklər də müşahidə edilir. KU2-8 katalizatoru iştirakında alınan bu məhsul -12 %,

PSK katalizatoru iştirakında isə 19 % təşkil edir. Bu məhsulların oliqomer tipli birləşmələr olması fikri irəli sürülmüşdür. Belə ki, KU-2 istifadə olunduğu halda bu oliqomer məhsulların  $M_w=4320$ ,  $M_n=2625$  bimodal, PSK istifadə olunduqda isə  $M_w=3315$ ,  $M_n=2625$  monomodal pikləri müşahidə olunmuşdur. Göründüyü kimi ümumilikdə turşu ədədi 4.1 mqKOH/qr olan və 270-345°C qovulan fraksiyalarda da yüksək molekulyar kütləsinə malik oliqomerlər mövcuddur. Daha yüksək molekulyar kütləsinə malik ( $M_w > 4320$ ) məhsulların isə fraksiyalaşdırılma nəticəsində qətranlaşması müşahidə olunur.

"UR-20" cihazında İQ spektroskopiya üsulu ilə başlanğıc turşunun və sintez olunmuş efirlərin spektrləri çəkilib identifikasiya olunmuşdur. Sintetik naften turşusunun İQ spektrlərində karboksil qrupunun hidrosilinə uyğun 3000-2500  $\text{cm}^{-1}$  sahəsində, turşu karboksilinin dimer formasına uyğun 920  $\text{cm}^{-1}$ , 1710  $\text{cm}^{-1}$ , 1200  $\text{cm}^{-1}$ , 1300  $\text{cm}^{-1}$  udulma zolaqları müşahidə edilmişdir. SNT-nin heksil, heptil və izoamil spirtləri ilə məhsullarında isə dimer formaya müvafiq piklər müşahidə edilməmişdir. Burada əsasən mürəkkəb efirlərə müvafiq olan 1250  $\text{cm}^{-1}$ , 1260  $\text{cm}^{-1}$ , 1740  $\text{cm}^{-1}$ , 1760  $\text{cm}^{-1}$  udulma zolaqları müşahidə olunmuşdur. Beləliklə, sintez olunmuş yeni sulfokationitlərin iştirakında sintetik naften turşularının eterifikasiyası nəticəsində əsas məhsul kimi orta molekulyar kütləsi  $M=460$  olan efirlər və əlavə məhsul kimi orta molekulyar kütləsi  $M=2600$ -dən çox olan oliqoefirlər almaq mümkündür.

### NƏTİCƏ

Məqalədə bir sıra poliolefinlərin stirol ilə calaq sopolimerlərinin sulfotörəmələri əsasında işlənilib hazırlanmış yeni katalizatorların sintetik naften turşularının bəzi efirləşmə reaksiyalarında yoxlanılması üzrə tədqiqatların nəticələri verilmişdir. Yeni sulfokationitlər məlum KU-2, KU2-8 katalizatorları ilə müqayisəli yoxlanılmış və onların daha effektiv olduqları müəyyən edilmişdir. Hər iki halda reaksiyalar zamanı oliqoefir tipli məhsulların alınması müşahidə olunmuşdur.

### ƏDƏBİYYAT

1. А.с. 952837(СССР). Опул. в БИ., 1982. №31. С.125.
2. Hilal M., S.A., EL-Sukkary M.M. et al. //Erdol Kohle Ergdas Petrochemie.1995. v.48. №1. P.24.
3. Зейналов С.Б. Эфиры алициклического ряда. Баку: Элм. 1996. 212 с.
4. Sadieva N.F. Дисс... канд.хим.наук. ИНХП НАНА. Баку. 2007.
5. Зейналов Б.К. Синтетические нефтенные кислоты. Баку: Элм. 1996. 254 с.
6. Валиев М.А., Кошелева Л.М., Зейналов Б.К., Нуриев Л.Г. //Химия и технология топлив и масел. №4. 1986. С.34.
7. Əzizov A.H., Əliyeva R.V., Əmənullayeva G.İ., İbrahimov H.C.// Azərbaycan kimya jurnalı. 2008. №4. S.29.
8. Aliyeva R.V., Azizov A.H., Amanullayeva G.I., Kalbaliyeva E.S. et. Al. // 2- nd International IUPAC Conference on Green Chemistry, Moscow. St Petersburg. September 14-19. 2008.
9. Əmənullayeva G.İ., Əzizov A.H., Əliyeva R.V., Bektaş N.R. // Akademik M.Nağıyevin 100 illik yubleyinə həsr olunmuş elmi konfrans. Bakı-2008. s.182.
10. Алиева Р.В., Кахраманов Н.Т., Азизов А.Г. //II Российская (с международным участием) конференция «Актуальные проблемы нефтехимии». 11-13 октября. 2005г. Уфа. Башкирия .С.72.
11. Алиева Р.В., Кахраманов Н.Т., Азизов А.Г. // Азерб. хим. журнал. 2006. №4. С.182.
12. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Ленинград: Химия. 1972. 414 с.
13. Əliyeva R.V., Əzizov A.H., Əmənullayeva G.İ., Bağırova Ş.R. // Azərbaycan Neft Təsərrüfatı jurnalı. 2008. №4. S.38
14. Hacıyev T.P., Sədiyeva N.F., Qəhrəmanova S.A., Cəfərova T.Ə. //Azərb. Kimya Jurnalı. 2001. №4. S.54.

**НОВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ  
ДЛЯ РЕАКЦИИ ЭТЕРИФИКАЦИИ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ**

*Г.И.Амануллаева, Р.В.Алиева, С.З.Алиева, Л.Г.Нуриев*

*На основе привитых сополимеров полистирола и атактического полипропилена синтезированы новые каталитические системы - сульфокатиониты, обладающие более высокой активностью, чем ранее известные катализаторы – КУ-2, КУ2-8. Синтезированные сульфокатиониты испытаны при получении эфиров нафтеновых кислот. Показана возможность получения эфиров с высоким выходом.*

**NEW POLYMER BASED CATALYSTS FOR ETHERIFICATION  
REACTIONS OF NAPTHENE ACIDS**

*G.I.Amanullayeva, R.V.Aliyeva, S.Z.Aliyeva, L.H.Nuriyev*

*The new polymer-type catalytic systems – sulfocationites, on the basis of grafted copolymers of polystyrene and atactic polypropylene having higher catalytic activities as against previously known catalysts KU-2, KU2-8 have been synthesized. The synthesized sulfocationites have been tested when obtaining some esters of naphthene acids. The possibility of obtaining the esters with high yield has been demonstrated.*