

UOT 547. 264

## SEOLİT KATALİZATORLARININ İŞTİRAKI İLƏ MONOXLORMALEİN ANHİDRİDİNİN METİL SPİRTİ İLƏ EFİRLƏŞMƏ REAKSİYASI

B.A.İsmayılova, A.C.Əfəndi, F.Ə.Yunisova, N.F.Aykan, E.M.Babayev

AMEA-nın akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu  
AZ 1143, Bakı, H.Cavid pr., 113; e-mail: [itpcht@lan.ab.az](mailto:itpcht@lan.ab.az)

*Monoxlormalein anhidridinin metil spirti ilə seolit katalizatorların - klinoptiolit, seokar, KMSP, HZSM iştirakı ilə efirləşmə reaksiyası tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu katalizatorlar içərisində KMSP və HZSM nümunələri efirləşmə reaksiyasında yüksək aktivlik göstərirlər. Spirtin artıqlığı və 413-433K temperaturda monoxlormalein turşusunun dimetil efirinin çıxımı 80-84% təşkil etmişdir.*

*Açar sözlər: seolitlər, malein anhidridi, monoxlormalein anidridi, metil spirti, efirlər.*

### GİRİŞ

Neft-kimya sənayesində geniş tətbiq sahəsi olan maddələr sırasında efirlərin və onların əsasında alınan birləşmələrin xüsusi yeri vardır. İstər sadə, istərsədə mürəkkəb efirlər dərman maddələrinin, poliefirlərin, bioloji aktiv maddələrin, polimer maddələrin, yağların, biodizel yanacağının tərkibinə əlavələrin alınmasında mühüm rol oynayırlar [1,2]. Efirlərin əksəriyyətinin istehsalı və alınması əsasən klassik efirləşmə reaksiyası vastəsilə aparılır. Əsasən mineral turşulardan  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HCl$  və sulfoturşulardan istifadə etməklə karbon turşuları və spirtlərin qarşılıqlı təsir reaksiyalar ilə efirləşməsindən mürəkkəb efirlər alınır. Lakin bu zaman yüksək çıxımla və təmizliklə efirlərin alınmasına nail olmaq mümkün olmur. Son illərdə bir çox karbon turşularının malein, qlutar, olein, asetat, miristik və biodizel

yanacağının tərkibinin metil, etil, propil, butil və s. spirtləri ilə efirləşmə reaksiyaları Amberlite, Dowex, perxlorat, maqnezium sulfat,  $TiO_2$ ,  $TiO_2-SrO_2$ ,  $ZrSO_4$ ,  $CaCl_2$ , Ky-2, klinoptiolit və s. katalizatorların iştirakında efirləşmə reaksiyasının tədqiqatı geniş yer almaqdadır [3-7]. Lakin ədəbiyyat materiallarında malein turşusunun xlorlu törəmələrinin əsasında efirləşmə reaksiyalarının aparılmasına çox az halda rast gəlinir. Baxmayaraq ki, bu efirlərin tərkibinə xlor atomlarının daxil edilməsi onlarda bir sıra xüsusi xassələrin istiyə, soyuğa, yanmaya davamlılığın yaranmasına gətirib çıxarır. Qeyd olunanlara əsaslanaraq monoxlor və dixlormalein turşularının bir sıra seolit katalizatorların iştirakında  $C_1-C_4$  spirtləri ilə efirləşmə reaksiyalarının tədqiqi aktual problemlərdən hesab olunur.

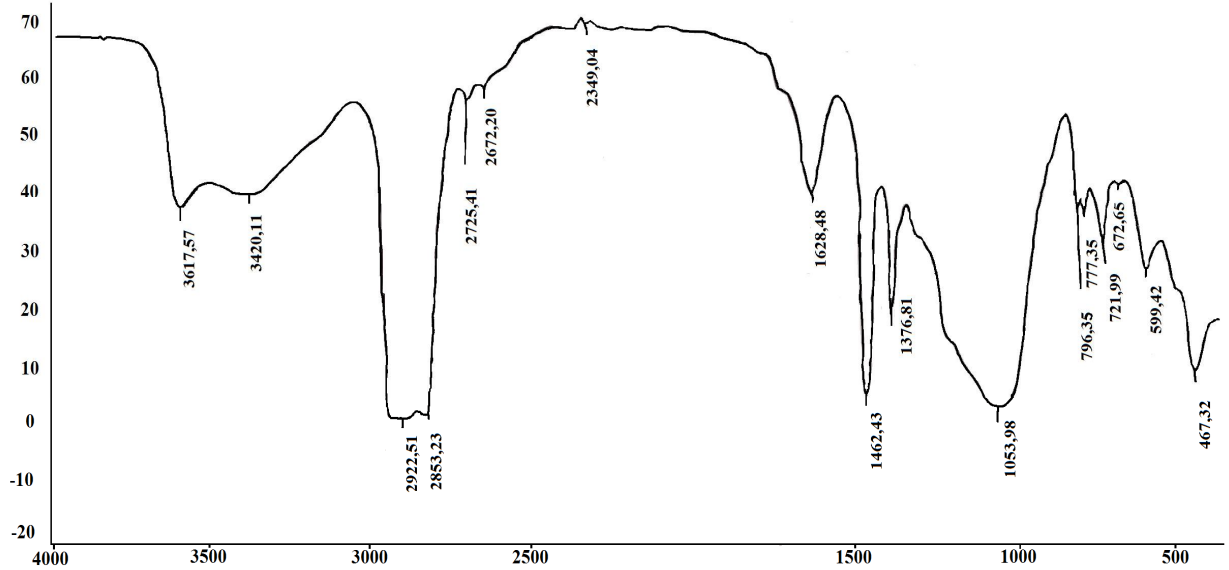
### TƏCRÜBİ HİSSƏ

Efirləşmə reaksiyasının dönər olması bu prosesdə tarazlığın mürəkkəb efirin alınmasına yönəldilməsini vacib edir. Bu baxımdan əlverişli üsullardan biri reaksiyaya turşunun özünün əvəzinə anhidridlərindən istifadə edilməsi daha məqsədəuyğun hesab edilir. Monoxlor malein turşusunun anhidridlərinin (MXMA) metil spirti ilə efirləşmə reaksiyasının bir sıra seolit əsaslı katalizatorların klinoptiolit, Seokar, KY-2, HZSM və s. iştirakında tədqiqi aparılmışdır.

Eyni zamanda efirləşmə reaksiyalarının əsasən turşu, ( $H^+$ ) mühitdə aparıldığını nəzərə alaraq bu seolitlərin  $H^+$  formasında istifadə olunması qərara alınmışdır. Bunun üçün götürülmüş seolit nümunəsi 400-420 K-də qurudulmuşdur. Sonra üzərinə 2n  $NH_4Cl$  əlavə edilir və 6-8 saat müddətində 350-450 k temperaturda qarışdırılır. Bu qarışıq distillə suyu ilə xlor ionları yuyulana qədər işlənir və 2 saat sobada qurudulur. Fotometrik üsulla  $Na^+$  ionu ilə əvəz olunma dərəcəsi müəyyən

edilir.[8]Bu müxtəlif seolitlərdə 70-75% təşkil edir. Daha sonra alınmış nümunələri 640-660K-də qızdırmaqla ammonium formasının parçalanması və suyun çıxmasına gətirib çıxarılır. Bəzi hallarda təbii seolitlər HCl məhlulu ilə işlənir, sonra yuxarıdakı proseslər aparılır. Burada Brensted turşu mərkəzləri formalaşır və katalizator nümunəsi aktivləşmiş hesab olunur. MXMA-in metil spirti ilə efirləşmə reaksiyası termometr, defleqmatör və soyuducu ilə təhciz olunmuş, termostatda

yerləşdirilmiş üçboğazlı kolbada aparılır. İlkin maddələr və eləcə də alınmış birləşmələr İQS, xromatoqrafiya, NMR üsulu ilə tədqiq edilmişdir. MXMA-nın İQ- spektrindən (şəkil 1) görünür ki, onun tərkibində heç bir qarışıq yoxdur.  $1520\text{sm}^{-1}$  udulma monoxlormalein anhidriddə  $-\text{C}=\text{C}-$  ikiqat rabitənin,  $1250-1310\text{sm}^{-1}$  udulması  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  və  $\text{C}=\text{O}$  anhidrid qrupun,  $730\text{sm}^{-1}$  udulma zolağı isə  $\text{C}-\text{Cl}$  funksional qrupunun olmasını göstərir.



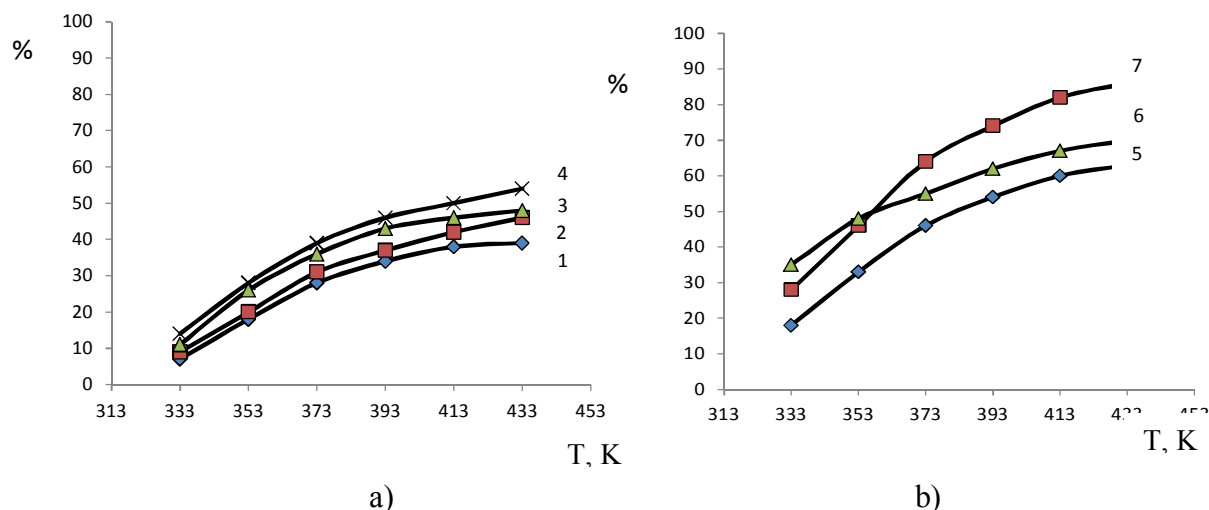
Şəkil 1. Monoxlormalein anhidridinin infraqırmızı spektri.

## ALINMIŞ NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

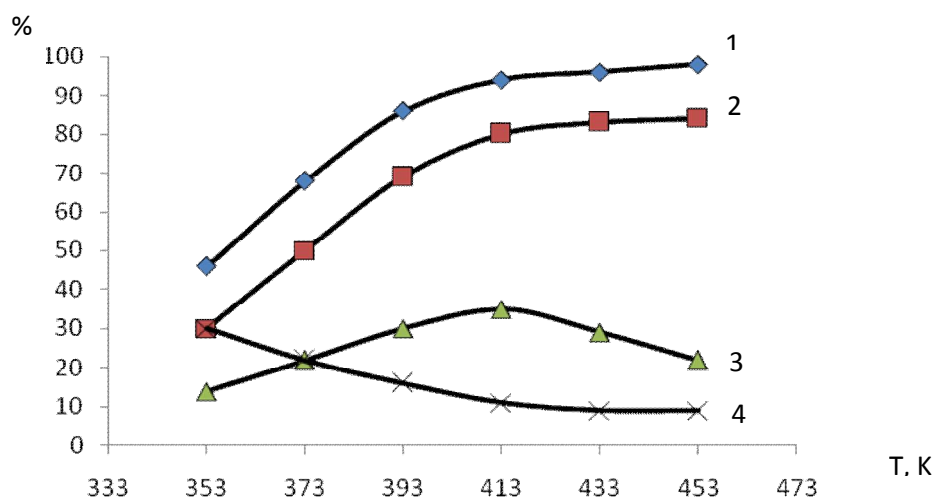
Əvvəlcə sintez olunmuş katalizatorların və təbii götürülmüş seolitlərin metil spirtinin monoxlormalein anhidridi ilə efirləşmə reaksiyasında aktivlikləri öyrənilmişdir. Efirləşmə reaksiyası nəticəsində monoxlor malein turşusunun (MXMT) monometil, dimetil və sadə efiri alınır. Alınmış ilkin nəticələrdən görüldüyü kimi (şəkil 2), temperaturun  $353\text{K}$ -dən  $453\text{K}$ -ə qədər yüksəlməsində təbii klinoptiolit (əyri 2), CaX (əyri 1), NaX (əyri 3) efirləşmə reaksiyasında nisbətən aşağı aktivlik göstərirlər, KY-2 (əyri 4) və Seokar-2 (əyri 5) nisbətən yaxşı (60-70%), KMSP (əyri 6) və HZMS (əyri 7) isə yüksək nəticələr (75-90%) göstərirlər.

Bu tədqiqatları əsas götürsək HZSM katalizatorunun iştirakı ilə MXMA-nın metil spirti ilə efirləşmə reaksiyası daha geniş tədqiq

edilmişdir (şəkil 3). Nəticələrdən görüldüyü kimi temperaturun  $353\text{K}$  dən  $453\text{K}$  kimi artması ilə MXMA-n konversiyası (əyri1) yüksələrək 95-98% -ə çatır. Bu zaman MXMA-ın metil spirti ilə qarşılıqlı təsirindən ilkin olaraq alınan monometil efinin (əyri3) çıxımı artsada  $413\text{K}$ -dən sonra azalmağa başlayır. Bundan sonra isə əvvəlcə az miqdarda alınan monoxlormalein turşusunun dimetil efinin (əyri 2) çıxımı sürətlə artmağa başlayır və 80-84%-ə çatır. Metil spirtinin sadə efinin çıxımı temperaturun artması ilə daimi azalır (əyri 4). MXMT-nin monometil efinin çıxımının azalması reaksiya zamanı onun MXMT-nin dimetil efinə qədər efirləşməsi ilə izah olunur. Başqa sözlə efirləşmə reaksiyası paralel ardıcıl mexanizmi ilə baş verir.



**Şəkil 2.** Seolit katalizatorların iştirakında MXMA-nın metil spirti ilə efirləşmə reaksiyasında MXMA-nın konversiyasının temperaturdan asılılığı: a) 1-CaX; 2 - təbii klinoptiolit; 3 – NaX; 4 - KY-2; b) 5-Seokar; 6-KMSP ; 7-HZSM



**Şəkil 3.** HZSM seolit katalizatorun iştirakında MXMA-nın metil spirti ilə efirləşmə reaksiyasının temperaturdan asılılığı.

1-MXMA-nın konversiyası, 2 – MXMT-nin dimetil efinin çıxımı, 3 - MXMT-nin monometil efinin çıxımı, 4 - sadə efinin çıxımı.

Beləliklə tərəfimizdən monoxlormalein turşusunun dimetil efinin yüksək çıxımla anhidridinin metil spirti ilə efirləşmə alınması müəyyən edilmişdir. reaksiyası nəticəsində monoxlormalein

## ƏDƏBİYYAT

1. Альшиц И.М., Град Н.М., Иванов А.В., Симонов В.Д. Полиэфирные смолы на основе перхлоркарбонильных кислот. // ЖПХ, 1975, т.48, №2, с. 132-137.
2. Симонов В.Д., Шитова Э.Н. Синтез эфиров перхлоркарбонновых кислот. УФА. Докл. Нефтехимического симпозиума. 1975 с. 116-117.

3. Aranda D.A., Santos R.T., Tapanes N.C., Ramos A.L. and Antunes O.A. Acidcatalyzed homogeneous esterification reaction for biodiesel production from palm fatty acids. // *Catalysis Letters*, 2008, vol. 122, pp. 20–25.
4. Kulanvska M., Sadowski J.Z, Strzypek J. Kinetic of the esterification of maleic anhydride with octyl, decyl or dodecyl alcohol over dowex catalyst. // *Reaction kinetics and catalysis Letters*, 2005, v.85, pp.51-56.
5. Liu Y., Letero E., Goodwin Jr. Effext of carbon chain length on esterification of carboxylic acids with methanol using acid catalysis. // *Journal of Catalysis*, 2006, vol.243, pp. 221-228.
6. Mochida I., Anju Y., Kato A., Seiyama T. Elimination reactions on solid acid catalysts. Esterification of etanol with acetic acid. // *Journal of catalysis*, 1971, vol. 21, pp. 263-269.
7. Schwid B, DokerM, Ghvehliuq J. Esterification of Ethylene Glycol with Acetic acid Catalysed by Amberlyst 36. // *Industrial Engineering chemistry Research*, 2008, vol.47, pp. 698-703.
8. Полуэктов Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени. М.: Химия, 1967, 107 с.
9. Əfəndi A.C, İsmayilova B.A, Məlikova İ.H. Fəracov H.M, Əfəndiyeva U.A. Malein və Xlormalein Anhidridinin Metil Spirti ilə Efirləşmə Reaksiyası. // *Azərbaycan Kimya Jurnalı*, 2010, no.3, s.197-201.

#### REFERENCES

1. Al'shhiç I.M., Grad N.M., Ivanov A.V., Simonov V.D. Polyether resins based on perchlorcarbonyl acids. *Zhurnal Prikladnoi Khimii - The Russian Journal Of Applied Chemistry*. 1975, vol.48, no.2, pp. 132-137.
2. СИМОНОВ В.Д., ШИТОВА Э.Н. Synthesis of ethers of perchlorcarbonyl acids. Papers of Petrochemical symposium. UFA. 1975, pp. 116-117. (In Russian).
3. Aranda D.A., Santos R.T., Tapanes N.C., Ramos A.L. and Antunes O.A. Acidcatalyzed homogeneous esterification reaction for biodiesel production from palm fatty acids. *Catalysis Letters*, 2008, vol. 122, pp. 20–25.
4. Kulanvska M., Sadowski J.Z, Strzypek J. Kinetic of the esterification of maleic anhydride with octyl, decyl or dodecyl alcohol over dowex catalyst. *Reaction kinetics and catalysis Letters*, 2005, v.85, pp.51-56.
5. Liu Y., Letero E., Goodwin Jr. Effext of carbon chain length on esterification of carboxylic acids with methanol using acid catalysis. *Journal of Catalysis*. 2006, vol.243, pp. 221-228.
6. Mochida I., Anju Y., Kato A., Seiyama T. Elimination reactions on solid acid catalysts. Esterification of etanol with acetic acid. *Journal of catalysis*. 1971, vol. 21, pp. 263-269.
7. Schwid B, DokerM, Ghvehliuq J. Esterification of Ethylene Glycol with Acetic acid Catalysed by Amberlyst 36. *Industrial Engineering chemistry Research*, 2008, vol.47, pp. 698-703.
8. Poluektov N.S. Methods of flare photometry analysis. Moscow, Chemistry Puble, 1967, 107 p
9. Efendi A.C, Ismayilova V.A, Melikova I.G. Farajov G.M, Efendiyeva U.A. Etherification reaction of monochloromaleic anhydride with methyl alcohol. *Azerb.Kimya Jurnalı - Azerb.Chem.Journal*. 2010, no.3, pp.197-201. (In Azerbaijan).

**ETHERIFICATION OF MONO CHLOROMALEIC ANHYDRIDE WITH METHYL ALCOHOL IN THE PRESENCE OF ZEOLITE CATALYSTS**

**B.A.Ismailova, A.J.Efendi, F.A.Yunisova, N.F Aykan, E.M.Babayev**

*Acad. M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, ANAS  
H.Javid Ave., 113 AZ 1143 Baku, Azerbaijan; e-mail: [itpcht@lan.ab.az](mailto:itpcht@lan.ab.az)*

*Etherification reaction of monochloromaleic anhydride with methyl alcohol has been studied in the presence of some zeolite catalysts - Clinoptilolite, Seocar, KMPS, and HZSM. It revealed that among these systems KMSP, HZSM catalysts are showing greater activity in the etherification reactions. Yield of dimethyl ether alcohol of monochloromaleic acid at 413-433 K temperature makes up 80-84%.*

**Keywords:** zeolites, monochloromaleic anhydride, etherification, methyl alcohol, ether.

**ЭТЕРИФИКАЦИЯ МОНОХЛОРМАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА МЕТИЛОВЫМ СПИРТОМ В ПРИСУТСТВИИ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

**Б.А.Исмаилова, А.Дж.Эфенди, Ф.А.Юнисова, Н.Ф.Айкан, Э.М.Бабаев**

*Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Нагиева  
Национальной АН Азербайджана  
AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 113; e-mail: [itpcht@lan.ab.az](mailto:itpcht@lan.ab.az)*

*Изучена реакция этерификации монохлормалеинового ангидрида метиловым спиртом в присутствии некоторых цеолитных катализаторов - клиноптилолит, Цеокар, КМЦР, HZSM. Выявлено, что среди исследованных катализаторов КМЦР и HZSM проявляют высокую активность. Выход диметилевого эфира монохлормалеиновой кислоты при температуре 413-433 К составляет 80-84% вес.*

**Ключевые слова:** цеолиты, монохлормалеиновый ангидрид, этерификация, метиловый спирт, эфир.

*Redaksiyaya daxil olub 28.03.2016.*