

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ ДИЭФИРОВ СИНТЕТИЧЕСКИХ НЕФТЯНЫХ И ЖИРНЫХ КИСЛОТ

© Н. Ф. Садиева, Г. Г. Насибова, С. А. Искендерова, Л. М. Эфендиева,
Ю. П. Черепнова*, С. Г. Алиева, Т. А. Мазамова

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю. Г. Мамедалиева
Министерства науки и образования Азербайджанской Республики,
AZ 1025, Азербайджанская Республика, г. Баку, пр. Ходжалы, д. 30

* E-mail: uta1980@inbox.ru

Поступила в Редакцию 9 марта 2023 г.

После доработки 2 октября 2023 г.

Принята к публикации 1 ноября 2023 г.

Статья посвящена получению и исследованию 1.4-бутандиоловых смешанных (несимметричных) диэфиров синтетических нефтяных и алифатических жирных кислот (C₆–C₈). Установлено, что высокий выход целевого продукта (90.3%) наблюдается при следующих условиях: температура — 110–120°C, количество катализатора — 1.3 мас% (по кислоте), мольное соотношение компонентов кислота:спирт — 2:1.4. Определены физико-химические показатели и структуры синтезированных продуктов. Показано, что 1.4-бутандиоловые смешанные диэфиры имеют хорошую совместимость с поливинилхлоридом, образуя бесцветные эластичные пластикаты. Синтезированные эфиры испытаны в качестве антиоксиданта, улучшающего термоокислительную стабильность дизельного топлива. Определено, что осадок, образующийся в результате окислительной полимеризации и поликонденсации дизельного топлива из-за наличия в его составе гетероатомных соединений, уменьшается при добавлении 0.004 мас% синтезированных диэфиров с 4.6 до 1.0 мг/100 мл дизельного топлива.

Ключевые слова: синтетические нефтяные кислоты; этерификация; смешанный диэфир; катализатор; пластификатор; антиоксидант

DOI: 10.31857/S0044461823040035; EDN: OFCIDL

Сложные эфиры карбоновых кислот могут быть применены в качестве пластификаторов — веществ, которые вводятся в полимеры для изменения структуры и соответственно свойств, а именно: придания им эластичности, морозостойкости, снижения температуры переработки [1], — и антиоксидантов для улучшения эксплуатационных характеристик дизельных топлив. Важным эксплуатационным свойством дизельных топлив, характеризующим их устойчивость к окислению при высокой температуре с образованием твердых продуктов окисления, является термоокислительная стабильность [2].

Сложные эфиры карбоновых кислот, как правило, получают в две и более стадии при высоких температурах в кислой среде с низким выходом [3, 4]. С учетом возрастающей потребности в высококачественных пластификаторах и новых антиоксидантах разработка усовершенствованного метода получения эфиров из доступного сырья — синтетических нефтяных кислот в присутствии гетерогенного катализатора одностадийным методом — без стадий нейтрализации, промывки, сушки является актуальной.

Цель работы — синтез 1.4-бутандиоловых смешанных диэфиров синтетических нефтяных и жир-

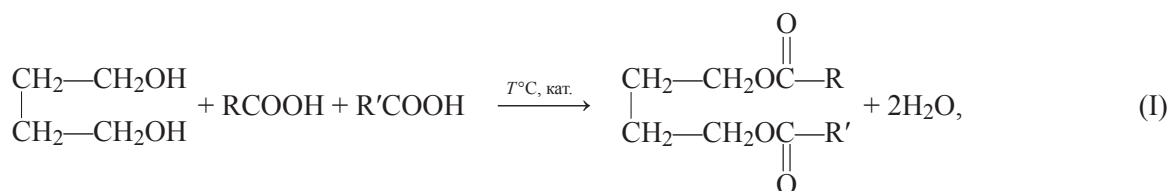
ных кислот в присутствии гетерогенного катализатора и исследование синтезированных диэфиров в качестве пластификаторов для поливинилхлорида и антиоксидантов для дизельных топлив

Экспериментальная часть

Для получения диэфиров в качестве сырья были использованы синтетические нефтяные кислоты, капроновая кислота ($\geq 98\%$, Alpha Aesar, кат. номер A 13789), энантовая кислота ($\geq 98\%$, Alpha Aesar, кат. номер A 17704), каприловая кислота ($\geq 98\%$, Alpha Aesar, кат. номер A 11149), 1,4-бутандиол (99%, Alpha Aesar, кат. номер L 0349130), ZnO (98%, Alpha Aesar, кат. номер A 16188), бензол (99%, АО «ЭКOC-1»), толуол (99%, Alpha Aesar, кат. номер L 10967), *n*-ксилол (99%, Alpha Aesar, кат. номер A 10534). Синтетические нефтяные кислоты получали жидкофазным окислением дизельной фракции смеси азербайджанских нефтей фракции 220–360°C (предоставлены нефтеперерабатывающим заводом «Азербнефтьгаз» им. Г. Алиева, куда поступает

смесь нефтей всех месторождений Азербайджана) в присутствии катализатора дибромбензоат Mn в барботажном реакторе при температуре 135–140°C (физико-химические параметры синтетической нефтяной кислоты: кислотное число — 225 мг KOH/г, молекулярная масса — 249 г·моль⁻¹, показатель преломления при 20°C — 1.4651, плотность при 20°C — 0.9805). Дибромбензоат Mn был синтезирован в лабораторных условиях обменной реакцией *n*-бромбензойной кислоты (98%, Sigma-Aldrich, кат. номер 108510) и MnSO₄·5H₂O (98%, Hezhou City Yaolong Trade Co.) по методике [5].

Получение 1,4-бутандиоловых смешанных диэфиров синтетических нефтяных и жирных кислот в присутствии катализатора ZnO было проведено одностадийным методом в трехгорлой стеклянной колбе, снабженной механической мешалкой, термометром, обратным холодильником и водоотделителем Дина–Старка, при температуре 110–120°C по схеме



где R — радикал синтетической нефтяной кислоты; R' — радикалы C₅H₁₁, C₆H₁₃ и C₇H₁₅.

Для проведения реакции было взято 31.5 г 1,4-бутандиола, 62.3 г синтетической нефтяной кислоты, 29 г капроновой кислоты, 1.19 г катализатора ZnO, 86.8 г толуола (в качестве азеотропообразователя). Реакцию продолжали в течение 3.5–4 ч. Окончание реакции устанавливали по количеству выделившейся воды и значению кислотного числа (0.1–1.0 мг KOH/г). По окончании реакции катализатор отделяли, эфиры-сырцы подвергали атмосферно-вакуумной перегонке и определяли физико-химические показатели эфиров (табл. 1).

Для определения состава продуктов этерификации расщепление конечной реакционной смеси на составные компоненты проводили посредством омыления. Для этого синтезированные эфиры обрабатывали 20%-ным водным раствором KOH (90%, Sigma-Aldrich, кат. номер 484016). Омыление проводили в колбе, снабженной обратным холодильником, при кипячении в течение 3 ч. По достижении конца реакции омыленный продукт переводили в делительную воронку, где производили извлечение полученного спирта с помощью серного эфира (C₂H₅)₂O (Sigma-

Aldrich, кат. номер 179272). Серный эфир отделяли от спирта перегонкой. Перегнанный спирт соответствовал по физико-химическим показателям данным для индивидуального соединения этого класса.*

Структурно-групповой состав синтезированного смешанного диэфира синтетической нефтяной и капроновой кислот был определен на спектрометре Фурье модели ALPNA (Bruker) в комплекте с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения с призмой алмаз, предназначенной для анализа твердых, жидких, порошкообразных и вязких образцов в диапазоне сканирования 4000–400 см⁻¹ (рис. 1).

Смешанные диэфиры синтетической нефтяной кислоты могут быть использованы в качестве пластификаторов, способных неограниченно или частично смешиваться (совмещаться) с полимером и образовывать истинный раствор пластификатора в полимере. Если полимер самопроизвольно набухает в пластификаторе, то он с ним совмещается [6]. О степени совместимости судили по времени набу-

* Справочник химика. Т. 2 / Под ред. Б. П. Никольского, О. Н. Григорова и др. М.: Химия, 1964. С. 548–549.

Таблица 1

Некоторые физико-химические показатели 1.4-бутандиоловых смешанных диэфиров синтетической нефтяной и жирных кислот

R	Температура кипения, °С, $2.66 \cdot 10^{-4}$ МПа	Плотность при 20°С, г·см ⁻³	Показатель преломления при 20°С	Кислотное число, мг КОН/г	Число омыления, мг КОН/г	Кинематическая вязкость, мм ² ·с ⁻¹	Летучесть, %	Выход, %
C ₅ H ₁₁	195–240	0.9800	1.4610	0.35	275.05	16.35	0.64	90.3
C ₆ H ₁₃	210–270	0.9780	1.4618	0.47	270.60	16.88	0.55	89.8
C ₇ H ₁₅	220–280	0.9772	1.4626	0.56	262.14	17.46	0.51	88.8

хания в них поливинилхлорида. Для этой цели были приготовлены композиции, состоящие из 100 мас. ч. поливинилхлорида марки С-6358 (АО «Каустик»), 30–70 мас. ч. тестируемого диэфира, 1 мас. ч. стабилизатора — стеарат кальция Ca(C₁₇H₃₅COO)₂ (99%, Dansuk Industrial Co., Ltd, кат. номер 159-23-0). Контрольным служил пластикат, приготовленный на основе промышленного пластификатора — диоктилфталата (99.5%, Sigma-Aldrich, кат. номер D 201154). Составы выдерживали в термостате 3–6 ч при температурах 65, 75, 85°С до полного набухания композиции поливинилхлорида в пластификаторе (табл. 2). Композиции охлаждали до комнатной температуры, выдерживали под нагрузкой до исчезновения жирных пятен на фильтровальной бумаге и определяли оптимальный предел совместимости синтезированного диэфира с поливинилхлоридом (30–40 мас. ч.). Созревание композиций с синтезированными диэфирами заканчивалось в течение 0.25–6 ч, в то время как композиция с диоктилфталатом созревала за 8 ч. Это говорит о хорошей совместимости синтезированных диэфиров с поливинилхлоридом по сравнению с диоктилфталатом.

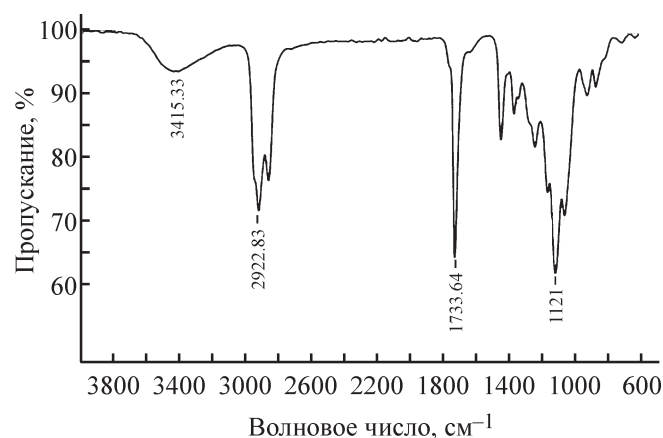


Рис. 1. ИК-спектр 1.4-бутандиолового смешанного диэфира синтетической нефтяной и капроновой кислот.

Термоокислительную устойчивость исследовали на установке ЛСАРТ при температуре 120°С по методике.*

Обсуждение результатов

С целью определения оптимальных условий синтеза 1.4-бутандиолового диэфира синтетической нефтяной и капроновой кислот варьировались следующие параметры реакции: соотношение кислота:спирт (моль) в пределах 2:(1.1–1.5); количество катализатора — 0.8–1.4 мас.% (к взятой кислоте); диапазон изменения температуры реакции — 80–140°С (рис. 2).

Высокий выход 1.4-бутандиолового диэфира синтетической нефтяной и капроновой кислот (90.3%) получается при концентрации катализатора — 1.3 мас.%, температуре — 120°С, соотношении кислота:спирт — 2:1.4 моль:моль.

В спектрах проявляются полосы поглощения в следующих областях: 3415 см⁻¹ валентные колебания O—H-связи —СОН-группы; 1121, 1171 см⁻¹ — С—О—С-связь сложного эфира; 1733 см⁻¹ — С=О-связь сложного эфира; 2863, 2922 см⁻¹ — деформационные и валентные колебания С—Н-связи СН₃- и СН₂-групп. Наличие перечисленных функциональных групп позволяет сделать вывод, что синтезированное вещество относится к классу сложных эфиров двухатомных спиртов (рис. 1).

Аналогично 1.4-бутандиоловому смешанному диэфиру синтетической нефтяной и капроновой кислот были синтезированы 1.4-бутандиоловый смешанный диэфир синтетической нефтяной и энантовой кислот, 1.4-бутандиоловый смешанный диэфир синтетической нефтяной и каприловой кислот. Физико-

* Нефтепродукты. Методы испытаний. Часть 2 / Под ред. Т. П. Шашиной. М.: Изд-во стандартов, 1977. С. 317–323.

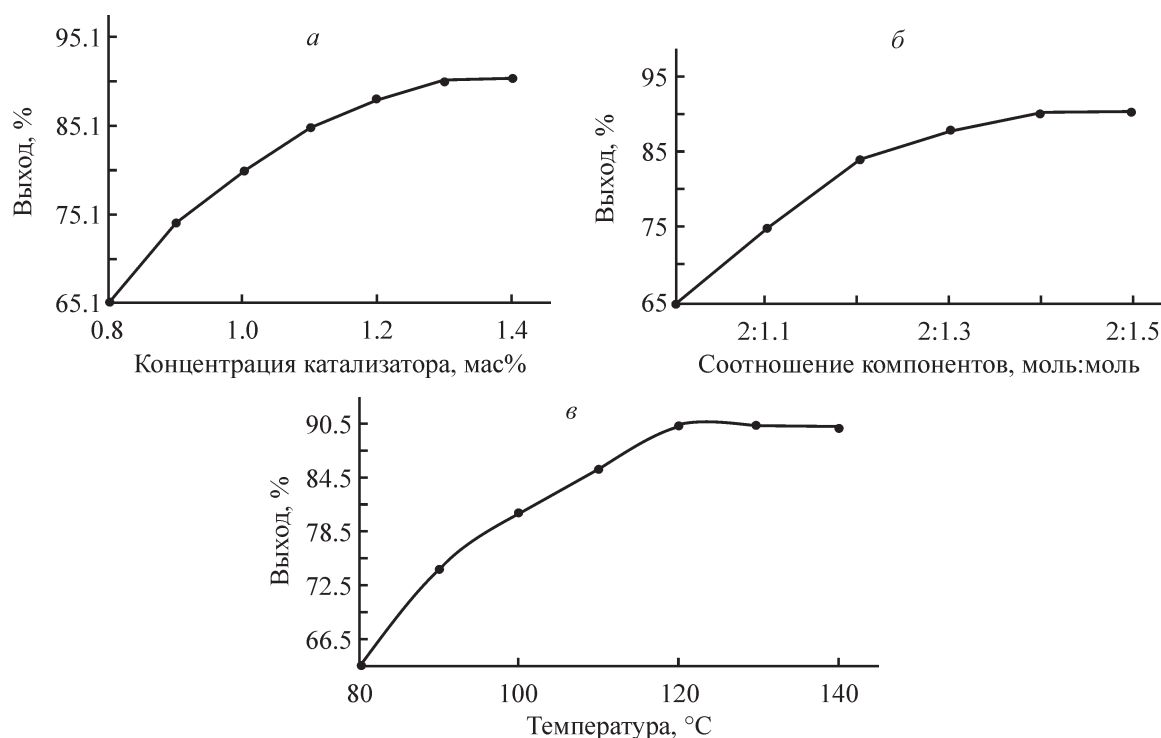


Рис. 2. Зависимость выхода 1.4-бутандиолового диэфира синтетической нефтяной и капроновой кислот от концентрации катализатора (а), соотношения кислота:спирт (смесь синтетической нефтяной и капроновой кислот:1.4-бутандиол) (б), температуры (в).

Таблица 2

Поглощение пластификатора при различных температурах

Синтезированный диэфир	Поглощение пластификаторов, г·мин ⁻¹		
	65°C	75°C	85°C
1.4-Бутандиоловый смешанный диэфир синтетической нефтяной и капроновой кислот	120	75	30
1.4-Бутандиоловый смешанный диэфир синтетической нефтяной и энантовой кислот	156	85	30
1.4-Бутандиоловый смешанный диэфир синтетической нефтяной и каприловой кислот	172	89	40

химические показатели синтезированных диэфиров представлены в табл. 1.

Результаты определения совместимости синтезированных 1.4-бутандиоловых смешанных диэфиров синтетической нефтяной и капроновой, энантовой и каприловой кислот приведены в табл. 2.

С повышением температуры проведения процесса сокращается время поглощения пластификатора поливинилхлоридной композиции, а с увеличением длины алкильного радикала в молекуле синтезированных эфиров время полного поглощения пластификатора поливинилхлоридной композиции при всех температурах увеличивается.

Синтезированные 1.4-бутандиоловые эфиры нефтяной и капроновой, энантовой, каприловой

кислот были испытаны в качестве антиоксидантов дизельного топлива. Осадок, характеризующий термоокислительную стабильность дизельного топлива, с добавлением синтезированных эфиров в количестве 0.004 мас% уменьшается с 4.6 до 1.0, 1.25, 1.42 мг/100 мл соответственно при температуре 120°C.

Выводы

Установлена возможность использования в качестве пластификаторов полимерных материалов и антиоксидантных добавок к топливам 1.4-бутандиоловых смешанных диэфиров нефтяной и капроновой, энантовой и каприловой кислот, так как они обладают

лучшей совместимостью с поливинилхлоридом по сравнению с промышленным пластификатором — диоктилфталатом.

Предложенный метод получения эфиров в присутствии катализатора оксида цинка позволяет предположить возможность масштабирования производства 1,4-бутандиоловых эфиров и использования их в технологиях производства полимерных материалов и в топливной промышленности.

Благодарности

Авторы благодарят сотрудника лаборатории «Спектроскопический анализ» Института нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева Министерства науки и образования Азербайджанской Республики С. Ф. Ахмедбекову за помощь в исследовании синтезированных соединений, сотрудника лаборатории «Жидкофазное окисление» Института нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева Министерства науки и образования Азербайджанской Республики А. А. Джафарову за помощь в коррекции статьи, а также особо благодарят научного редактора М. Л. Хрущеву за внимательное отношение при подготовке статьи в печать.

Финансирование работы

Синтез соединений проводили в Институте нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева Министерства науки и образования Азербайджанской Республики.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Н. Ф. Садиевой принадлежит идея данной работы; Г. Г. Насибова и Л. М. Эфендиева синтезировали синтетическую нефтяную кислоту; Н. Ф. Садиева, Ю. П. Черепнова синтезировали смешанные диэфиры; С. А. Искендерова проверила полученный диэфир на совместимость с поливинилхлоридом; С. Г. Алиева испытала диэфир в качестве компонента, улучшающего термоокислительную способность дизельного топлива; Т. А. Мазамова подготовила образцы и опре-

деляла кислотное число и число омыления готового соединения.

Информация об авторах

Садиева Назиля Фейруз кызы, к.х.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1633-6292>

Насибова Гюнай Гамбар кызы, к.х.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6738-3195>

Искендерова Севиль Алишан кызы, к.х.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5192-0665>

Эфендиева Лала Магоммед кызы, д.х.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1043-3446>

Черепнова Ютта Павловна, к.х.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6590-4797>

Алиева Саййара Гулам кызы, д.т.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9169-8875>

Мазамова Туран Ахмед кызы

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9573-7694>

Список литературы

- [1] *Лакеев С. Н., Майданова И. О., Муллахметов Р. Ф., Давыдова О. В.* Сложноэфирные пластификаторы поливинилхлорида (обзор) // ЖПХ. 2016. Т. 89. № 1. С. 3–18. <https://www.elibrary.ru/zjdtgi> [Lakeev S. N., Maydanova I. O., Mullakhmetov R. F., Davydova O. V. Ester plasticizers for polyvinyl chloride // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. N 1. P. 1–15. <http://doi.org/10.1134/S1070427216010018>].
- [2] *Мамедьяров М. А., Гурбанов Г. Н., Юсифова Л. М., Мамедова Г. А.* Эфиры циклических двухатомных спиртов в качестве антиоксидантов к дизельным топливам // Нефтеперераб. и нефтехимия. 2019. № 2. С. 34–38. <https://www.elibrary.ru/zcanal>
- [3] *Аббасов В. М., Зейналов Э. Б., Велиев М. Г., Мустафаев С. А., Мамедова Н. А., Эфендиева Л. М., Шахмамедова А. Г.* Природные нефтяные кислоты и производные на их основе: происхождение, структура и свойства, синтетические и прикладные аспекты. Баку: Элм, 2014. С. 185–193.
- [4] *Peters T. A., Benes N. E., Holmen A.* Comparison of commercial solid acid catalysts for the esterification of acetic acid with butanol // Appl. Catal. A: General. 2006. V. 297. N 2. P. 182–188. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.09.006>
- [5] Pat. AZ İ 2019 0003 (publ. 2019). Method for producing synthetic petroleum acids.
- [6] *Zeynalov E. B., Maheramova Sh. N., Sadiyeva N. F.* New softeners for polyvinylchloride // Mater. Test. 2012. N 4. V. 54. P. 246–248. <http://doi.org/10.3139/120110324>