

Ф. Х. Алиева (д.х.н., зав. лаб.), Н. З. Исаев (асп.), Л. Н. Гусейнова (спец.)

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ХОД РЕАКЦИИ ЭТЕРИФИКАЦИИ АНГИДРИДА ОКТЕНИЛАНТАРНОЙ КИСЛОТЫ ОКТАНОЛОМ

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю. Г. Мамедалиева
Министерства науки и образования Азербайджанской Республики, лаборатория «Синтетические масла»
Республика Азербайджан, AZ1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30; email: fatma-aliyeva@mail.ru

F. Kh. Aliyeva, N. Z. Isayev, L. N. Huseynova

INFLUENCE OF VARIOUS CATALYSTS ON THE PROGRESS OF THE ESTERIFICATION REACTION OF OCTENYLSUCCINIC ANHYDRIDE WITH OCTANOL

Y. H. Mamedaliyev's Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education
30, Khojaly ave., AZ 1025, Baku, Republic of Azerbaijan; e-mail: fatma-aliyeva@mail.ru

Изучена реакция этерификации ангидрида октениллантарной кислоты (ОЯК) алифатическим спиртом – *n*-октанолом в присутствии различных катализаторов: Цеокар-600, Цеокар-2, КУ-2-8, КН-30, КУ-23, Цеокар/HCl, NaHSO₄, Al₂(SO₄)₃, 1,4-диметилпиперазина, гидросульфат N-метил пирролидона. Показаны результаты проведения реакции в присутствии различных азеотропных растворителей (бензола, толуола, *n*-ксилола). На основании проведенных исследований в качестве катализатора для реакции этерификации ОЯА с октанолом рекомендуется использовать Цеокар/HCl.

Ключевые слова: дикарбоновая кислота; катализатор; ОЯК; этерификация.

The article is devoted to the study of the esterification reaction of octenylsuccinic anhydride (OSA) with an aliphatic alcohol – *n*-octanol in the presence of various catalysts: Tseokar-600, Tseokar-2, KU-2-8, KN-30, KU-23, Tseokar/HCl, NaHSO₄, Al₂(SO₄)₃, 1,4-dimethylpiperazine, N-methyl pyrromidone hydrogen sulfate. The reaction was also studied in the presence of various azeotropic solvents (benzene, toluene, *p*-xylene). Based on the conducted studies, Tseokar/HCl is recommended to be used as a catalyst for the esterification reaction of ONA with octanol.

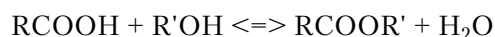
Key words: catalyst; dicarboxylic acid; esterification; OSA.

Сложные эфиры карбоновых кислот имеют широкий диапазон применения и используются в различных отраслях промышленности в качестве смазочных материалов, присадок к смазочным маслам и топливам, растворителей, пищевых добавок, парфюмерных композиций, реагентов для обработки текстиля и бумаги, пластификаторов ^{1, 2}. Поэтому оптимизация условий синтеза сложных эфиров таких кислот, особенно дикарбоновых, является актуальной.

Синтетические смазочные материалы на основе эфиров дикарбоновых кислот обеспечивают многочисленные преимущества в производительности по сравнению с минеральными маслами ³. «Синтетика» позволяет значительно продлить срок службы масла, увеличить интервалы его замены, применять в более широком диапазоне температур, чем минеральные масла. Опыт эксплуа-

тации также показывает, что синтетические масла образуют более толстые и прочные пленки на поверхности металла, чем их аналоги минерального масла.

Наиболее известным используемым методом получения сложного эфира из спирта и карбоновой кислоты является метод этерификации Фишера-Шпейера, часто называемый просто этерификацией ⁴. Карбоновые кислоты и спирты этерифицируются согласно обратимому уравнению:



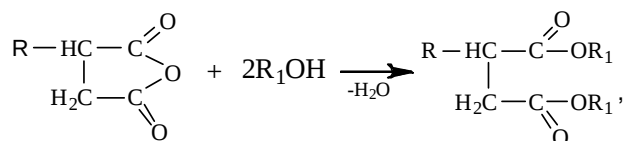
Эта реакция катализируется кислотными катализаторами, где обычно используемой кислотой являлась серная, но при ее использовании этерификат менял свой цвет и требовалась его промывка. По мере нагревания реакционной смеси скорость реакции значительно увеличивается, поэто-

Дата поступления 27.05.24

му большинство этерификаций по Фишеру проводятся с обратным холодильником. Для повышения выхода продукта применяют большой избыток спирта или растворителя. Воду удаляют с помощью ловушки Дина-Старка.

Аналогично протекает этерификация и дикарбоновых кислот с последовательным образованием моно- и диэфиров.

Важную роль в процессе этерификации также играют катализаторы⁵⁻⁷. В настоящей работе на примере *n*-октилового спирта изучено влияние природы катализатора на реакцию этерификации ангидрида октениллантарной кислоты (ОЯК) одноатомным алифатическим спиртом линейного строения (схема 1).



где R = C₈H₁₅; R₁ = C₈H₁₇

Схема 1

Материалы и методы исследования

Исследование осуществляли на примере реакции этерификации ангидрида ОЯК со спиртом алифатического ряда *n*-октанолом с использованием избытка спирта либо различных растворителей (бензол, толуол, *n*-ксилол). Соотношение ОЯК: спирт = 1 : 2Σ3 (если спирт берется в соотношении 1 : 2, используется растворитель; если же спирт берется в избытке, то есть в соотношении 1 : 3, растворитель не требуется)

Этерификацию проводили в трехгорлой круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой, термометром, обратным холодильником и ловушкой Дина-Старка для отделения реакционной воды при температуре кипения соответствующего растворителя, или, в случае использования избытка спирта, при температуре кипения спирта. Конец реакции определяли по количеству выделенной воды и значению кислотного числа. Полученный этерификат после отгонки растворителя подвергали вакуумной перегонке. При этом выделяли моно- и диэфиры.

В работе использовали катализаторы КУ-23, NaHSO₄, Цеокар-600, 1,4-диметилпиперазин, гидросульфат N-метилпирролидона, Цеокар, пропианый HCl, КН-30, Al₂(SO₄)₃, КУ-2-8. Количество катализаторов изменялось от 0.5 до 1.5 % от количества реакционной смеси.

Результаты и их обсуждение

Реакцию этерификации ангидрида ОЯК в избытке спирта проводили при соотношении ангидрид ОЯК : *n*-октанол = 1 : 3 при температуре кипения спирта 195 °С. Окончание реакции определяли по количеству выделившейся реакционной воды. Результаты экспериментов приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, выход целевого диэфира возрастает с увеличением количества использованного катализатора.

Из данных табл. 1 также следует, что при использовании в качестве катализатора гидросульфата N-метилпирролидона (в количестве от 0.5 до 1.5 %) выход целевого диэфира ОЯК составлял 85.4–89.7 % теор., а при использовании дигидросульфата 1,4-диметилпиперазина в тех же количествах 73.2–83.1 % теор. соответственно. При этом продолжительность первой реакции 4 ч, а второй – 6 ч. Это позволяет сделать вывод о том, что гидросульфат N-метилпирролидона является более активным катализатором в реакции этерификации ОЯК по сравнению с дигидросульфатом 1,4-диметилпиперазина.

Как видно из данных табл. 1, наибольший выход диоктилового эфира ОЯК при продолжительности реакции 4 ч был достигнут при использовании катализатора Цеокар/HCl и NaHSO₄ (94.8% от теор.). Выход эфира в присутствии катализаторов Цеокар-2 и КУ-2-8 практически одинаковый (86.7 и 86.5 % от теор. соответственно), но по продолжительности реакции Цеокар-2 проявляет лучший результат (4 ч против 5 ч). Несмотря на это, катализаторы Цеокар-2 и КУ-2-8 уступают по активности Цеокар/HCl и NaHSO₄. Самый низкий выход эфира – 82.1% от теор. получен на катализаторе КУ-23.

Далее реакцию этерификации ангидрида ОЯК проводили в присутствии ароматических растворителей – бензола, толуола и *n*-ксилола.

Данные в присутствии азеотропного растворителя бензола приведены в табл. 2. Реакция проводилась при температуре кипения бензола (80 °С). Об окончании реакции судили по количеству выделенной реакционной воды.

Как видно из данных табл. 2, выход целевого диэфира в присутствии всех вышеуказанных катализаторов в этом случае намного меньше по сравнению с выходом, достигнутым в избытке спирта. Например, реакция с Цеокар-600 (при количестве 1.5%) при избытке октанола-1 идет в течение 3 ч (выход 84.9% от теор.), а в присутствии бензола продолжительность реакции составляет 8 ч (выход 85.2% от теор.). В присутствии катализаторов Цеокар-2 и КУ-2-8Н в количестве 1.5% продолжительность реакции (4 и 5 ч, соответ-

Таблица 1

**Синтез диоктилового эфира ОЯК в избытке спирта
в присутствии различных катализаторов**

№	Катализатор	Кол-во катализатора, %	Время реакции, ч	Кис. число, мг КОН/ г	Выход эфира				Остаток	Колич. выделен. воды, г
					моно		диэфир			
					масса, г	%	масса, г	%	масса, г	
1	Цеокар-600	0.5	3	5.3	8.29	24.4	35.51	78.5	1.6	1.6
		1.0		4.0	7.3	21.5	36.07	79.8	1.3	1.7
		1.5		2.3	5.89	17.3	38.41	84.9	0.9	1.8
2	Цеокар-2	0.5	4	5.3	7.98	17.65	35.92	79.4	1.3	1.8
		1.0		2.5	7.04	15.58	37.46	82.9	0.7	1.8
		1.5		1.5	5.69	12.59	39.21	86.7	0.3	1.8
3	КУ-2-8	0.5	5	10.0	6.81	20.0	33.21	73.5	6.4	1.4
		1.0		4.0	5.94	17.5	36.9	80.5	2.0	1.8
		1.5		2.1	4.97	14.6	39.13	86.5	1.0	1.9
4	КН-30	0.5	5	15.0	4.32	12.7	34.54	76.4	7.3	1.2
		1.0		14.0	3.96	11.6	36.0	79.6	6.8	1.7
		1.5		5.3	2.5	7.4	38.68	85.6	2.1	1.9
5	КУ-23	0.5	3	41.0	15.36	45.2	26.44	45.2	4.0	1.2
		1.0		11.4	6.59	19.4	32.27	71.4	3.6	1.6
		1.5		5.6	5.53	16.3	37.11	82.1	1.4	1.9
6	Цеокар/HCl	0.5	4	7.0	4.33	5.0	102.57	90.7	6.5	4.1
		1.0		5.6	3.43	4.0	103.87	91.9	5.9	4.3
		1.5		4.0	0.64	0.8	107.16	94.8	4.2	4.5
7	NaHSO ₄	0.5	4	3.9	4.76	5.6	104.27	92.2	4.6	4.4
		1.0		3.54	4.23	5.0	105.04	92.9	3.1	4.6
		1.5		2.89	4.0	4.7	107.09	94.8	1.8	4.6
8	Al ₂ (SO ₄) ₃	0.5	4	11.2	6.49	19.0	32.31	71.5	6.7	1.5
		1.0		7.5	6.17	18.1	35.23	77.9	3.8	1.8
		1.5		4.5	5.63	16.6	37.67	83.3	1.8	1.9
9	1,4-диметил-пиперазин	0.5	6	13.5	5.48	8.0	71.62	73.2	14.0	2.9
		1.0		12.7	3.61	5.3	74.54	82.3	13.0	3.1
		1.5		12.1	2.86	4.2	75.29	83.1	12.0	3.3
10	Гидросульфат N-метил-пирролидона	0.5	4	8.1	8.13	12.0	77.27	85.4	5.0	3.7
		1.0		6.73	6.3	9.2	80.0	88.5	4.2	3.6
		1.5		5.9	5.77	8.5	81.13	89.7	3.4	3.5

Таблица 2

Синтез диоктилового эфира ОЯК в бензоле в присутствии различных катализаторов

№	Катализатор	Кол-во катализатора, %	Время реакции, ч	Кислот. число, мг КОН/ г	Выход эфира				Остаток	Кол-во выд. воды, г
					моно		диэфир			
					масса, г	%	масса, г	%	масса, г	
1	Цеокар-600	0.5	8	7.2	8.97	26.4	35.13	77.7	1.3	1.6
		1.0		4.9	7.11	20.9	37.39	82.7	0.7	1.8
		1.5		3.2	6.28	18.5	38.52	85.2	0.3	1.9
2	Цеокар-2	0.5	4	4.6	6.18	18.2	37.86	83.8	1.4	1.7
		1.0		2.9	6.04	17.8	38.32	84.8	0.7	1.8
		1.5		1.7	5.69	16.7	39.11	86.5	0.4	1.8
3	КУ-2-8	0.5	5	13.4	6.60	19.4	32.0	70.7	6.9	1.5
		1.0		5.2	5.12	12.8	37.45	82.8	3.4	1.8
		1.5		3.2	4.35	15.0	38.48	85.1	1.6	1.8
4	КН-30	0.5	5	21.3	7.43	21.9	30.17	66.7	8.3	1.1
		1.0		15.1	3.82	11.2	33.98	75.1	7.8	1.4
		1.5		8.2	2.36	6.9	40.04	88.5	2.9	1.7
5	NaHSO ₄	0.5	5	3.8	6.47	19.0	37.53	83.38	1.4	1.6
		1.0		3.1	5.54	16.30	38.86	85.9	0.8	1.8
		1.5		2.4	5.38	15.8	39.22	86.7	0.5	1.9
6	Al ₂ (SO ₄) ₃	0.5	4	14.3	5.52	16.2	33.28	73.6	6.6	1.6
		1.0		7.5	4.93	14.5	37.27	82.5	3.1	1.7
		1.5		5.4	4.04	11.9	38.26	84.6	2.9	1.8

Таблица 3

Синтез диоктилового эфира ОЯК в толуоле в присутствии различных катализаторов

№	Катализатор	Кол-во катализатора, %	Время реакции, ч	Кислот. число, мг КОН/ г	Выход эфира				Остаток	Кол-во выделен. воды, г
					моно		диэфир			
					масса, г	%	масса, г	%		
1	Цеокар-600	0.5	6	6.8	5.98	17.6	36.92	81.7	2.4	1.7
		1.0		3.8	5.55	16.3	37.62	83.2	2.1	1.8
		1.5		3.1	5.48	16.1	38.05	84.2	1.6	1.8
2	Цеокар-2	0.5	4	5.4	5.83	17.1	37.07	82.0	1.3	1.8
		1.0		3.2	4.54	13.4	39.86	88.02	0.8	1.8
		1.5		1.9	4.51	13.3	40.19	88.09	0.5	1.8
3	КУ-2-8	0.5	5	14.5	3.96	11.6	36.0	79.6	6.3	1.4
		1.0		6.1	3.94	11.6	38.54	85.2	2.7	1.8
		1.5		2.9	3.3	9.7	39.16	86.6	2.1	1.8
4	КН-30	0.5	5	24.5	9.89	29.0	28.81	63.7	6.9	1.4
		1.0		17.1	8.23	24.2	33.27	73.6	3.9	1.6
		1.5		7.3	5.04	14.8	38.26	84.6	1.9	1.8
5	КУ-23	0.5	3	16.9	7.21	21.2	34.49	76.3	6.8	1.6
		1.0		14.2	4.11	12.0	35.39	78.2	2.7	1.7
		1.5		9.8	3.3	9.0	39.10	86.5	2.8	1.8
6	NaHSO ₄	0.5	5	3.6	4.06	12.0	38.34	84.8	2.9	1.7
		1.0		2.3	4.05	12.0	38.94	86.2	2.5	1.8
		1.5		1.7	3.76	11.0	39.15	86.6	1.9	1.8
7	Al ₂ (SO ₄) ₃	0.5	4	13.4	4.72	13.9	34.28	75.8	6.4	1.6
		1.0		6.9	3.81	11.2	37.59	83.2	2.8	1.8
		1.5		3.8	3.61	10.6	39.09	86.5	2.4	1.8

Таблица 4

Синтез диоктилового эфира ОЯК в *п*-ксилоле в присутствии различных катализаторов

№	Катализатор	Кол-во катализатора, %	Время реакции, ч	Кислотное число, мг КОН/ г	Выход эфира				Остаток	Кол-во выделен. воды, г
					моно		диэфир			
					масса, г	%	масса, г	%		
1	Цеокар-600	0.5	6	16.9	5.34	15.7	34.4	76.1	5.9	1.6
		1.0		13.9	5.1	15.0	35.76	79.1	4.2	1.7
		1.5		8.1	2.77	8.14	40.23	89.0	2.2	1.8
2	Цеокар-2	0.5	4	6.4	4.82	14.2	37.68	83.4	2.7	1.8
		1.0		3.7	3.98	11.7	38.95	86.2	2.3	1.8
		1.5		2.8	3.95	11.6	39.32	87.0	1.9	1.8
3	КУ-2-8	0.5	5	12.1	3.99	11.7	35.41	78.3	5.9	1.7
		1.0		6.2	3.15	9.3	39.45	87.3	2.6	1.8
		1.5		4.9	2.62	7.7	40.48	89.6	2.1	1.8
4	КН-30	0.5	5	24.2	9.75	28.7	28.85	63.8	6.8	1.6
		1.0		16.2	6.55	19.3	34.45	76.2	4.3	1.7
		1.5		7.9	2.77	8.1	40.13	88.7	2.3	1.8
5	NaHSO ₄	0.5	5	4.3	4.17	12.3	37.53	83.0	5.3	1.8
		1.0		3.5	3.84	11.3	38.86	85.9	2.5	1.8
		1.5		2.1	2.37	7.0	39.03	86.3	2.0	1.8
6	Al ₂ (SO ₄) ₃	0.5	4	15.2	5.43	16.0	34.49	76.3	5.5	1.7
		1.0		8.1	5.31	15.6	37.27	82.5	2.5	1.8
		1.5		4.9	2.96	8.7	40.34	89.2	1.9	1.8

ственно) и выход в обоих случаях почти одинаковый – 86.7 и 86.5 % от теор., 86.5 и 85.1 % соответственно).

NaHSO₄ в избытке спирта работает намного лучше, так как при продолжительности реакции в течение 4 ч выход составляет 94.8% от теор., а в присутствии бензола ее продолжительность увеличивается до 5 ч, и выход составляет всего 86.7% от теор. С катализатором Al₂(SO₄)₃ в бензоле выход чуть выше – 84.6 против 83.3 % от теор.

В присутствии толуола (табл. 3) наибольший выход проявляет Цеокар-2 – 88.09% от теор. Результат с NaHSO₄ в присутствии бензола и толуола почти одинаковый (86.7 и 86.6 % от теор. соответственно).

Выход диэфира в толуоле в присутствии КУ-2-8 и Al₂(SO₄)₃ увеличивается с 85.1 до 86.6 % и с 84.6 до 86.5 % от теор. соответственно. Продолжительность реакции в толуоле в присутствии катализатора Цеокар-600 уменьшается по сравнению с бензолом от 8 до 6 ч.

Реакция в *n*-ксилоле (табл. 4) протекает с более высоким выходом по сравнению с бензолом и толуолом. Например, на Цеокар-600 при одинаковой продолжительности реакции (6 ч) выход в ксилоле составляет 89.0% от теор., а в толуоле – 84.2% от теор. Та же самая закономерность наблюдается в случае катализатора КУ-2-8 – выход в бензоле составляет 85.1%, в толуоле 86.6%, а в *n*-ксилоле 89.6% от теор. Выход эфира на катализаторе $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ при одинаковых продолжительности реакции и количеству катализатора (1.5%) в ксилоле увеличивается до 89.2% от теор., в бензоле 84.6%, в толуоле 86.5% от теор. С катализатором NaHSO_4 значения выхода эфира в бензоле (86.7%), в толуоле (86.6%), в *n*-ксилоле (86.3%) практически одинаковы.

На основании проведенных исследований можно заключить, что с увеличением количества всех катализаторов от 0.5 до 1.5 % выход эфира увеличивается.

Из числа использованных для реакции этерификации октенилэтантарного ангидрида *n*-октиловым спиртом катализаторов наилучшие результаты получены в случае применения NaHSO_4 и Цеокара, пропитанного HCl , в избытке спирта. Однако NaHSO_4 образует однородную смесь с реакционной массой и поэтому отделение его после реакции затруднительно.

Таким образом, Цеокар/ HCl можно рекомендовать как наилучший катализатор для реакции этерификации ОЯА октанолом.

Литература

1. Садиева Н.Ф., Насибова Г.Г., Искендерова С.А. и др. Эффективные пластификаторы для поливинилхлорида // Пластические массы. – 2018. – №3-4. – С.17-18.
2. Мамедьяров М.А., Алиева Ф.Х., Гурбанов Г.Н. Синтетические смазочные масла (структура и свойства). – М.: Научный мир, 2017. – 335 с.
3. Мамедьяров М.А. Химия синтетических масел. – Л.: Химия, 1989. – 236 с.
4. Matsumoto K., Yanagi R., Yohei Q. Recent Advances in the Synthesis of Carboxylic Acid Esters // Chapter in book Carboxylic acid – Key role in life science. – 2018. – 35 p.
5. Садиева Н.Ф., Зейналов Э.Б., Искендерова С.Л. и др. Эффективные катализаторы TiO_2 для синтеза триэтиленгликолевых диэфиров нефтяных кислот // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – №11. – С.33-36.
6. Алиева Ф.Х., Мамедьяров М.А., Гурбанов Г.Н., Кули-заде Ф.А. Синтез циклических сложных эфиров вицинальных дикарбоновых кислот и исследование их в качестве синтетических смазочных масел // Азербайджанский химический журнал. – 1999. – №1. – С.21-24.
7. Мамедьяров М.А., Алиева Ф.Х. Химическая структура и вязкостно-температурные свойства эфиров алкенилэтантарных кислот // Химия и технология топлив и масел. – 2009. – №2. – С.24-27.

References

1. Sadiyeva N.F., Nasibova G.G., Iskenderova S.A. i dr. *Effektivnyye plastifikatory dlya polivinilkhlorida* [Effective plasticizers for polyvinyl chloride]. *Plasticheskiye massy* [Plastics], 2018, no.3-4, pp.17-18.
2. Mamedyarov M.A., Alieva F.Kh., Gurbanov G.N. *Sinteticheskiye smazochnyye masla (struktura i svoystva)* [Synthetic lubricating oils (structure and properties)]. Moscow, Nauchnyi mir Publ., 2017, 335 p.
3. Mamedyarov M.A. *Khimiya sinteticheskikh masel* [Chemistry of synthetic oils]. Leningrad, Khimiya Publ., 1989, 236 p.
4. Matsumoto K., Yanagi R., Yohei Q. [Recent Advances in the Synthesis of Carboxylic Acid Esters]. Chapter in book Carboxylic acid – Key role in life science. 2018. 35 p.
5. Sadiyeva N.F., Zeynalov E.B., Iskenderova S.L. i dr. *Effektivnyye katalizatory TiO_2 dlya sinteza trietilenglikolevykh diefirov neftyanykh kislot* [Effective TiO_2 catalysts for the synthesis of triethylene glycol diesters of petroleum acids]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2014, no.11, pp.33-36.
6. Aliyeva F.Kh., Mamed'yarov M.A., Gurbanov G.N., Kuli-zade F.A. *Sintez tsiklicheskh slozhnykh efirov vitsinal'nykh dikarbonovykh kislot i issledovaniye ikh v kachestve sinteticheskikh smazochnykh masel* [Synthesis of cyclic esters of vicinal dicarboxylic acids and their study as synthetic lubricating oils]. *Azerbaydzhanskiy khimicheskiy zhurnal* [Azerbaijan Chemical Journal], 1999, no.1, pp.21-24.
7. Alieva F.Kh., Mamed'yarov M.A. [Chemical structure and viscosity-temperature properties of alkenyl succinates]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2009, vol. 45, no.2, pp. 92-97.