

УДК 547-396+691.175.743

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОЭФИРОВ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И СИНТЕТИЧЕСКИХ НЕФТЯНЫХ КИСЛОТ

© 2025 г. В. М. Аббасов¹, Л. М. Эфендиева¹, Г. Г. Насибова¹, Н. Ф. Садиева²,
А. С. Лядов^{1,*}, Э. М. Кулиева¹

¹ Институт нефтехимических процессов имени Ю.Г. Мамедалиева, Министерство науки и образования
Азербайджанской Республики, Баку, AZ1025 Азербайджан

² Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

* E-mail: lyadov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 20.02.2025

После доработки 8.04.2025

Принята к публикации 11.04.2025

В работе изучен процесс этерификации с целью получения моноэфира синтетических нефтяных кислот (СНК) и этиленгликоля в присутствии гетерогенного катализатора на основе промышленного грубодисперсного TiO_2 модификации анатаз. Предложенный метод обеспечивает селективный синтез моноэфира с выходом 89 мас.% без необходимости дополнительной очистки целевого продукта. Полученный моноэфир был испытан в качестве пластификатора при введении в ацетобутират целлюлозы (АБЦ) и антиокислительной присадки для дизельного топлива. Показано, что моноэфир не уступает по пластифицирующим свойствам промышленно значимому дибутилсебацинату, применяемому для пластификации АБЦ, а также позволяет более чем на 35% повысить удельную ударную вязкость АБЦ при отрицательной температуре. Введение моноэфира в состав гидроочищенного дизельного топлива в количестве 0.004 мас.% способствует увеличению термоокислительной стабильности топлива более чем в 10 раз.

Ключевые слова: этиленгликоль; синтетические нефтяные кислоты; этерификация; сложный эфир; катализатор; пластификатор; антиоксидант; термоокислительная стабильность

DOI: 10.56304/S2414215825020091; EDN: WVTDMB

Эфиры на основе нефтяных кислот имеют широкий спектр промышленного применения благодаря такому свойству, как совместимость с органическими растворителями и маслами, что делает их полезными в композициях, содержащих гидрофобные вещества rgn и к которым предъявляют требования по химической стабильности, низкой токсичности и биоразлагаемости [1]. Их используют в качестве пластификаторов при производстве пластмасс, резины и синтетических смол, компонентов смазочных материалов, присадок к топливу, растворителей при получении красок, покрытий и чернил, компонентов клеев и герметиков для улучшения их гибкости, адгезии и устойчивости к воздействию внешних факторов [2, 3].

Основной способ получения эфиров — процесс этерификации спиртов кислотами в присутствии катализаторов. Для ускорения протекания реакции, традиционно используют гомогенные кислотные катализаторы, например серную кислоту или

толуолсульфоокислоту [4]. Реакцию проводят при температуре до 150°C в течение нескольких часов при постоянном удалении воды с целью смещения равновесия в сторону образования эфира.

Использование жидких кислот имеет ряд недостатков, связанных, прежде всего, с необходимостью нейтрализации продукта реакции, а также удаления избытка кислотного катализатора с последующей его очисткой дистилляцией, экстракцией и/или промывкой. Вследствие этого внимание исследователей привлекают гетерогенные катализаторы, наличие которых позволяет избежать указанных недостатков [5].

Существует множество гетерогенных катализаторов, ускоряющих процесс этерификации, среди которых можно выделить следующие типы:

— твердые кислоты: цеолиты (например, H-ZSM-5, H-Beta) [6], сульфатированные оксиды металлов (например, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ или $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$) [7], гетерополиокислоты ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, нанесенная на силикагель), ионообменные смолы (Amberlyst-15) [8];

Таблица 1. Зависимость выхода эфиров при взаимодействии синтетических нефтяных кислот (СНК) и этиленгликоля от температуры, концентрации катализатора и соотношения этиленгликоль : СНК.
Катализатор: промышленный грубодисперсный оксид титана

| Показатель | Выход моноэфира, мас.% | Выход диэфира, мас.% |
|---|------------------------|----------------------|
| Влияние температуры при концентрации катализатора 2% и соотношении ЭГ/СНК = 12 : 1 | | |
| Температура, °С | | |
| 90 | 77 | 8–10 |
| 120 | 89 | 2–3 |
| 140 | 89 | 2–3 |
| Влияние концентрации катализатора при температуре 120°С и соотношении ЭГ/СНК = 12 : 1 | | |
| Содержание катализатора, мас.% | | |
| 1.8 | 80 | — |
| 2 | 89 | 2–3 |
| 2.2 | 89 | 2–3 |
| Влияние соотношения ЭГ/СНК при температуре 120°С и концентрации катализатора 2% | | |
| ЭГ/СНК | | |
| 10/1 | 80 | 7–9 |
| 12/1 | 89 | 2–3 |
| 14/1 | 89 | 2–3 |

(в пересчете на СНК), соотношение ЭГ/СНК = 12/1 моль. При этих условиях выход целевого моноэфира составляет не менее 89% от теоретического, а побочного диэфира не превышает 3%.

В табл. 2 представлен материальный баланс для исследуемого процесса синтеза при оптимальных условиях, рассчитанный на основе полученных экспериментальных данных. Для проведения дальнейших исследований была наработана лабораторная партия моноэфира в количестве 130 г. Длительность синтеза контролировали по значению кислотного числа, реакцию прекращали при достижении кислотного числа значения 0.8 ± 0.2 мг КОН/г.

В ИК-спектре моноэфира наблюдаются полосы поглощения в следующих областях: 846, 911,

987 см^{-1} — колебания =СН-связи С–Н-групп ненасыщенных углеводородов; 1051, 3453 см^{-1} — деформационные и валентные колебания О–Н-связи; 1137, 1172, 1250 см^{-1} — С–О–С-связь сложного эфира; 1732 см^{-1} — С=О-связь сложного эфира; 1376, 1457, 2857, 2924, 2953 см^{-1} — деформационные и валентные колебания С–Н-связи CH_3 - и CH_2 -групп.

В спектре ЯМР ^1H моноэфира протоны структурных групп СНК (нафтен-парафин) регистрировали в магнитном поле $\delta = 0.5\text{--}2.0$ м.д.: полоса поглощения метильных групп $\delta = 0.86$ (триплет), резонансный сигнал этильных групп $\delta = 1.23$ м.д., сигналы, характерные для протонов конденсированных шести- и пятичленных нафтенных углеводородов — в области $\delta = 1.45\text{--}2.05$ м.д. Наличие слабой полосы

Таблица 2. Материальный баланс процесса получения моноэфира этиленгликоля и СНК

| Сырье | | | Продукты | | |
|-------------|-----------------------------|-------|-------------|-----------------------------|------|
| компонент | количество вещества, г/моль | % | компонент | количество вещества, г/моль | % |
| СНК | 136 | 25 | Вода | 4.5 | 1 |
| ЭГ | 186 | 33 | ЭГ | 173 | 31 |
| Катализатор | 2.7 | 1 | Катализатор | 2.4 | 0.5 |
| Толуол | 228 | 41 | Толуол | 225 | 40.5 |
| Итого | 552.7 | 100 | Моноэфир | 132.4 | 24 |
| | | | Диэфир | 5.9 | 1 |
| | | Итого | Потери | 9.5 | 2 |
| | | 552.7 | | | |
| | | | Итого | 100 | |

поглощения в области $\delta = 6.7-7.6$ м.д. указывает на то, что СНК содержит небольшое количество (~1%) ароматических углеводородов. Резонансный сигнал, наблюдаемый при $\delta = 2.3$ м.д., принадлежит группе CH_2 , контактирующей с карбоксильным фрагментом. Полоса поглощения, принадлежащая ОН-группе этиленгликоля, — 3.0 м.д., резонансный сигнал фрагмента CH_2 , контактирующего с —ОН-группой, — 3.65–3.85 м.д., полоса поглощения эфирной группы ($-\text{CH}_2-\text{O}-$) — 4.15–4.35 м.д.

В спектре ЯМР ^{13}C моноэфира наблюдаются резонансные сигналы алкильных фрагментов (CH_3 и CH_2) при $\delta = 14.1-22.7$ м.д., нафтеновых структур — при 29.6–31.9 м.д., эфирных групп — при 61.1–65.8 м.д.; в карбоксильной группе слабый сигнал поглощения атома С зарегистрирован при значении магнитного поля 174.4 м.д.

Синтезированный моноэфир этиленгликоля и СНК был испытан в качестве пластификатора при его введении в состав ацетобутирата целлюлозы, используемого для создания прозрачных защитных покрытий. Для практического применения пластификаторов является важным их совместимость с полимером, поэтому была изучена совместимость полученного моноэфира с АБЦ, для чего была приготовлена смесь, состоящая из 100 мас.ч. АБЦ, 10 мас.ч. пластификатора, 0.3 мас.ч. стеарата кальция. Приготовленную композицию гомогенизировали до однородной консистенции и термостатировали при 40, 50 и 60°C в течение 3 ч. Затем охлажденные композиции выдерживали под нагрузкой при комнатной температуре; выделяющийся при этом пластификатор поглощали фильтровальной бумагой для определения его массы (рис. 1). Установлено, что повышение температуры обработки смеси способствует снижению количества выделившегося пластификатора из полимерной композиции и исследуемый моноэфир характеризуется приемлемой совместимостью с АБЦ.

В табл. 3 приведены данные, характеризующие пластифицирующие свойства моноэфира и его сравнение с промышленным пластификатором дибутил-

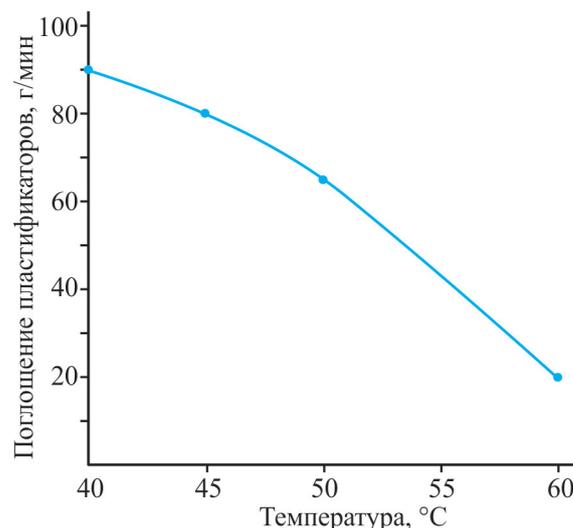


Рис. 1. Зависимость поглощения пластификатора полимером при различных температурах.

себацатом при введении в состав ацетобутирата целлюлозы (АБЦ) в количестве 15 мас.%. Пластифицирующие свойства моноэфира сопоставимы со свойствами дибутилсебацата, а в случае удельной ударной вязкости при температуре -40°C превосходят промышленный пластификатор более, чем на 35%.

Исследуемый моноэфир был испытан также в качестве антиокислительной присадки при введении в состав гидроочищенной дизельной фракции (рис. 2). Установлено, что с увеличением концентрации моноэфира с 0.001 до 0.004 мас.% происходит значительное улучшение термоокислительной стабильности топлива, определяемой количеством образующего осадка при окислении топлива в приборе ЛСАРТ при 120°C в течение 4 ч. При концентрации 0.004 мас.% моноэфира в дизельном топливе количество осадка не превышало 0.2 мг на 100 мл, что более чем в 10 раз меньше, чем для топлива без присадки.

Таким образом, в работе предложен оригинальный и эффективный способ получения моноэфира этиленгликоля и синтетических нефтяных кислот

Таблица 3. Физико-механические свойства ацетобутирата целлюлозы (АБЦ), содержащего пластификаторы на основе синтезированного моноэфира и дибутилсебацата

| Показатель | Значение показателя | |
|--|-------------------------|--------------------------------|
| | АБЦ + 15мас.% моноэфира | АБЦ + 15 мас.% дибутилсебацата |
| Удельная ударная вязкость при температуре $+20^\circ\text{C}$, кгсм/см ² | не разрушается | не разрушается |
| Удельная ударная вязкость при температуре -40°C , кгсм/см ² | 22 | 16 |
| Предел прочности на статический изгиб, кг/см ² | 400 | 400 |

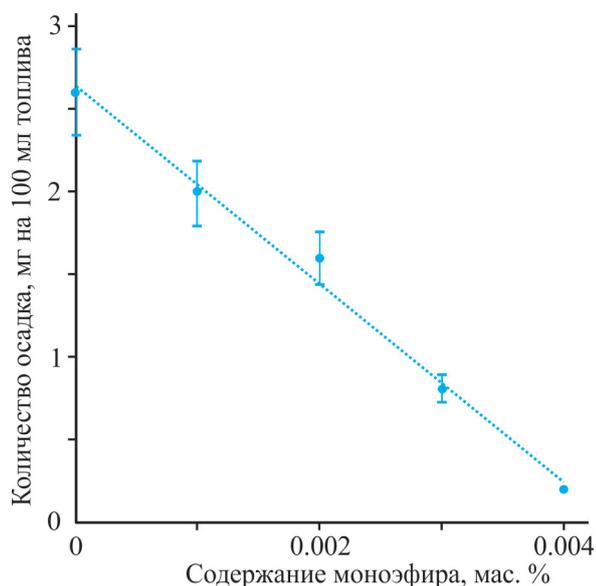


Рис. 2. Зависимость количества образующегося осадка в дизельном топливе при окислении на приборе ЛСАРТ при 120°C в течение 4 ч от содержания моноэфира этиленгликоля и СНК.

в присутствии гетерогенного катализатора — промышленного грубодисперсного оксида титана, позволяющий с выходом до 89% и отсутствием дополнительных стадий выделения получать целевой продукт. Установлены оптимальные условия получения моноэфира и показана возможность его использования в качестве пластификаторов для полимеров и антиокислительной присадки для моторных топлив.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование проводилось в Институте нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева Министерства науки и образования Азербайджанской Республики.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.С. Лядов является членом редколлегии журнала «Нефтехимия». Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Аббасов Вагиф Магеррам оглы
 ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3822-6972>
Эфендиева Лала Магомед кызы
 ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1043-3446>
Насибова Гюнай Гамбар кызы

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6738-3195>
Садиева Назиля Фейруз кызы
 ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1633-6292>
Лядов Антон Сергеевич
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9969-7706>
Кулиева Эльнара Мурвет кызы
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4797-8132>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brient J.A., Wessner P.J., Doyle M.N.* Naphthenic Acids // *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, 2000.
<https://doi.org/10.1002/0471238961.1401160802180905.a01>
2. *Zeinalov E.B., Abbasov V.M., Alieva L.I.* Petroleum acids and corrosion // *Petrol. Chemistry*. 2009. V. 49. P. 185–192.
<https://doi.org/10.1134/S0965544109030013>
3. *Bhardwaj A., Hartland S.* Applications of Surfactants in Petroleum Industry // *J. Dispersion Sci. Technol.* 1993. V. 14. N 1. P. 87–116.
<https://doi.org/10.1080/01932699308943389>
4. *Khan Z., Javed F., Shamair Z., Hafeez A., Fazal T., Aslam A., Zimmerman W.B., Rehman F.* Current developments in esterification reaction: A review on process and parameters // *J. Ind. Eng. Chem.* 2021. V. 103. P. 80–101.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.07.018>
5. *Sirsam R., Hansora D., Usmani G.A.* A Mini-review on solid acid catalysts for esterification reactions // *J. Inst. Eng. India Ser. E*. 2016. V. 97. P. 167–181.
<https://doi.org/10.1007/s40034-016-0078-4>
6. *Fattahi N., Triantafyllidis K., Luque R., Ramazani A.* Zeolite-based catalysts: a valuable approach toward ester bond formation // *Catalysts*. 2019. V. 9. N 9. ID758.
<https://doi.org/10.3390/catal9090758>
7. *Arata K.* Organic syntheses catalyzed by superacidic metal oxides: sulfated zirconia and related compounds // *Green Chem.* 2009. V. 11. P. 1719–1728.
<https://doi.org/10.1039/B822795K>
8. *Osazuwa O.U., Abidin S.Z.* The Functionality of Ion Exchange Resins for Esterification, Transesterification and Hydrogenation Reactions // *ChemistrySelect*. 2020. V. 5. N 25. P. 7658–7670.
<https://doi.org/10.1002/slct.202001381>
9. *Carlucci C., Degennaro L., Luisi R.* Titanium Dioxide as a Catalyst in Biodiesel Production // *Catalysts*. 2019. V. 9. N 1. ID75.
<https://doi.org/10.3390/catal9010075>
10. *Nagvenkar A., Naik S., Fernandes J.* Zinc oxide as a solid acid catalyst for esterification reaction // *Catal. Commun.* 2015. V. 65. P. 20–23.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.02.009>
11. *Liu J., Nan Y., Huang X., Bond J.Q., Tavlarides L.L.* Continuous esterification of oleic acid to ethyl oleate

- under sub/supercritical conditions over γ -Al₂O₃ // *Appl. Catal. B: Environ.* 2018. V. 232. P. 155–163.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.050>
12. *Boffito D.C., Crocellà V., Pirola C., Neppolian B., Cerrato G., Ashokkumar M., Bianchi C.L.* Ultrasonic enhancement of the acidity, surface area and free fatty acids esterification catalytic activity of sulphated ZrO₂–TiO₂ systems // *J. Catal.* 2013. V. 297. P. 17–26.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.09.013>
 13. *Chen Y.-S., Yang C.-M., Nguyen Hoang T.T., Tsai D.-H.* Porous magnesia-alumina composite nanoparticle for biodiesel production // *Fuel.* 2021. V. 285. ID119203.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119203>
 14. *Zhang B., Gao M., Geng J., Cheng Y., Wang X., Wu C., Wang Q., Liu S., Cheung S.M.* Catalytic performance and deactivation mechanism of a one-step sulfonated carbon-based solid-acid catalyst in an esterification reaction // *Renew. Energy.* 2021. V. 164. P. 824–832.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.09.076>
 15. *Mungse H.P., Bhakuni N., Tripathi D., Sharma O.P., Sain B., Khatri O.P.* Fractional distribution of graphene oxide and its potential as an efficient and reusable solid catalyst for esterification reactions // *J. Phys. Org. Chem.* 2014. V. 27. N 12. P. 944–951.
<https://doi.org/10.1002/poc.3375>
 16. *Искендерова С.А., Салиева Н.Ф., Эфендиева Л.М., Асадова Ш.Н., Черепнова Ю.П., Мусаева А.П.* Новые пластификаторы для эфиров целлюлозы // *Пластические массы.* 2020. № 1–2. С. 15–16.
 17. *Abbasov V.M., Afandiyeva L.M., Nasibova G.G., Aliyeva N.M., Ahmadbayova S.F., Cherepnova Yu.P., Mammadova Sh.R., Lyadov A.S.* Synthesis of Petroleum Acids by Oxidation of Dearomatized Oil Distillate // *Petrol. Chemistry.* 2024. V. 64. P. 1187–1193.
<https://doi.org/10.1134/S0965544124080061>
 18. *Sadiyeva N.F., Cherepnova Y.P., Iskenderova S.A., Afandiyeva L.M., Guliyeva E.M.* Synthesis and application of effective plasticizers, antioxidants // *Azerbaijan J. of Chem. News,* 2023. V. 5. N 1. P. 30–37.
-