

AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
akademik Y.H. Məmmədəliyev adına NEFT-KİMYA
PROSESLƏRİ İNSTİTUTU

Əlyazma hüququnda

ŞAHNAZ NADİR QIZI ƏSƏDOVA

MÜXTƏLİF MODİFİKASİYALI NANO-TİTAN DİOKSİD
KATALİZATORLARININ İŞTİRAKI İLƏ MÜRƏKKƏB
EFİRLƏRİN ALINMASI VƏ TƏTBİQİ

İxtisas: 2314.01 – “Neft-kimya”

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

A V T O R E F E R A T I

Bakı – 2017

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akademik Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunda yerinə yetirilmişdir

Elmi rəhbər: k.ü.e.d., prof. E.B. Zeynalov.

Rəsmi opponentlər: k.ü.e.d., prof. Məmmədbəyli E.H.
t.ü.e.d., Nağıyeva E.Ə.

Aparıcı təşkilat: AMEA Polimer Materialları İnstitutu
“Poliefir və polikarbonat materialları laboratoriyası”

Müdafiə 28 aprel 2017-ci il saat 12³⁰-da AMEA-nın akademik Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu nəzdində fəaliyyət göstərən D 01.031 Dissertasiya Şurasında keçiriləcək.

Dissertasiya işi ilə akademik Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat “27” mart 2017-ci il tarixdə paylanmışdır.

Dissertasiya Şurasının Elmi katibi,
k.ü.e.d., prof.

M.C. İbrahimova

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı.

Karbon turşularının efirləri - neft kimyası sənayesində qiymətli və geniş tətbiq sahələri tapan maddələr olub həlledici, polimer materialları üçün plastifikator, dizel yanacağına antioksidant və depressant kimi, mineral və sürtkü yağlarına əlavələr kimi - xalq təsərrüfatlarının müxtəlif sahələrində tətbiq olunan qiymətli məhsullar sırasına daxildir və onlara tələbat yüksəkdir.

Karbon turşularının törəmələrinin, xüsusilə də mürəkkəb efirlərin turş təbiətli katalizatorların iştirakı ilə az çıxımla tullantılı, avadanlığı korroziyaya uğradan çoxmərhələli üsullarla sintezi "təbiət və cəmiyyət" problemləri yaradır.

Bu baxımdan effektiv katalizatorların iştirakı ilə mürəkkəb efirlərin yüksək çıxımla ekoloji və iqtisadi baxımdan səmərəli, sadələşdirilmiş alınma üsulunun işlənilib hazırlanması, onların çeşidlərinin artırılması bu günün aktual problemlərindən biridir.

Belə ki, Azərbaycan Respublikasının Prezidenti İlham Əliyevin sərəncamı ilə 2010 –cu ilin ölkəmizdə "Ekologiya ili" elan olunması, eyni zamanda ekologiya, təbiət və onun mühafizəsi mövzusunda elmi konfransların keçirilməsi bunu bir daha təsdiqləyir.

Aktuallığı, həmçinin mürəkkəb efirlərə olan tələbatı nəzərə alaraq, dissertasiya işində onların texnoloji cəhətdən səmərəli və tullantısız yüksək çıxımlı alınma üsulunu işləyib hazırlamaq məqsədi ilə yüksək aktivliyə malik nanoölçülü katalizatorları müxtəlif sıradan olan karbon turşularının və spirtlərin efirləşməsi reaksiyalarına cəlb etməklə katalitik aktivlikləri tədqiq olunmuş, bu istiqamətdə bir-sıra elmi-tədqiqat işləri aparılmış, mükəmməl nəticələr əldə edilmiş, istifadə olunan katalizatorların və işlənilib hazırlanmış prosesin həm nəzəri, həm də praktiki cəhətdən məqsədəuyğun olduğu sübuta yetirilmişdir.

İşin məqsədi. İşin əsas məqsədi efirləşmə prosesində müxtəlif modifikasiyalı və dispersli nano-TiO₂ katalizatorların iştirakı ilə kimyəvi çevrilmələri intensivləşdirərək mülayim şəraitdə katalizatorların kiçik miqdarında yüksək çıxımla mürəkkəb efirlərin alınmasına nail olmaq və onlardan səmərəli istifadə etməkdir. Yüksək dispersli katalizatorların (TiO₂) iştirakı ilə aparılan işlərin davamı kimi, lakin əvvəlki obyektlərdən fərqli olaraq adı çəkilən katalizatorların digər obyektlərdə də rolunu öyrənmək məqsədi ilə dissertasiyada bir- və çoxatomlu spirtlərin, bir- və

ikiəsashlı alifatik-, alitsiklik-, aromatik karbon turşularının mürəkkəb efirlərinin sintezində müxtəlif modifikasiyalı və dispersli nano-TiO₂ katalizatorları tədqiq olunmuş, efirlərin tətbiq sahələri, həmçinin həm efirlərin, həm də katalizatorların praktiki əhəmiyyəti təfərrüatı ilə öyrənilmiş və aşağıda göstərilən qaydada yerinə yetirilmişdir:

- yağ turşularının alkoksietil efirlərinin sintezində mikro-, nano anataz və rutil-TiO₂ katalizatorlarının katalitik aktivliyinin tədqiqi, sintezin optimal şəraitinin tapılması məqsədi ilə katalizatorların çeşidlərinin müxtəlif miqdarlarının, reaksiyaya daxil olan komponentlərin molyar nisbətlərinin, temperaturun reaksiyanın gedishinə təsirinin öyrənilməsi, effektiv katalizatorun seçilməsi, sintez olunmuş efirlərin fiziki-kimyəvi göstəricilərinin analitik və spektrial üsullarla təyini;
- efirləşmə prosesinə tətbiq olunmuş katalizatorların müasir fiziki-kimyəvi üsullarla xüsusi səthinin, tərkibinin, fazaların paylanmasının, promotorların və metal əlavələrin təyininin, eləcə də bu faktorların reaksiyanın gedishinə, mexanizminə, kinetikasına, aralıq və son məhsulların çıxımına təsirinin öyrənilməsi;
- təbii- və sintetik neft turşularının fraksiyalara bölünməsi, hər bir fraksiyanın, eləcə də alifatik-, alitsiklik- və aromatik efirlərin sintezində mikro- və nano-TiO₂ katalizatorlarının aktivliyinin tədqiqi, effektiv katalizatorların seçilməsi, həmçinin sintez olunmuş efirlərin fiziki-kimyəvi və spektral göstəricilərinin təyini;
- mikro- və nano-TiO₂ katalizatorlarının müxtəlif çeşidlərinin çoxatomlu spirtlərin (triətilenqlikol, qliserin) və ikiəsashlı turşuların (adipin, ftal) alkil efirlərinin alınmasında məqsədli məhsulun yüksək çıxımını təmin edən effektiv katalizatorun seçilməsi;
- metoksietilvaleratın alınmasının reqressiv tənlik şəklində optimallaşdırılması işlənilib hazırlanması, kinetik parametrlərin – reaksiyanın sürət sabitlərinin (K_i), reaksiyanın tərtiblərinin və aktivləşmə enerjisi (E_i) PK-da təyin edilməsi;
- plastifikatorların, antioksidantların, mineral və sintetik sürtkü yağlarına əlavələrin assortimentlərinin artırılması məqsədi ilə müxtəlif quruluşlu yeni plastifikatorların, antioksidantların, mineral və sintetik sürtkü yağlarına əlavələrin sintezi;
- nano-TiO₂ katalizatorlarının iştirakı ilə mürəkkəb efirlərin alınması üsulunun prinsipial texnoloji sxeminin hazırlanması.

Elmi yeniliyi.

- ilk dəfə olaraq müxtəlif çeşidli və dispersli nano-TiO₂ (PC-500, Degussa P-25, PC-50, PC-105, L-181) katalizatorlarının katalitik aktivliyi bir- və ikiəsaslı alifatik-, alitsiklik-, aromatik karbon turşuları ilə bir- və çoxatomlu spirtlərin efirləşməsi prosesində tədqiq olunmuş, yüksək çıxımlı əlverişli efirləşmə üsulu işlənib hazırlanmış, yeni efirlər sintez edilmiş, nano-TiO₂ katalizatorunun digər heterogen katalizatorlarla müqayisəsi aparılmış, üstünlüyü göstərilmiş, sintez olunmuş efirlərin göstəriciləri müasir analitik və spektral analiz üsulları ilə təyin edilmiş və prinsiplial sxemi təklif olunmuşdur;
- müxtəlif çeşidli nano-TiO₂ katalizatorlarının katalitik aktivlikləri yerli resurslar olan təbii- və sintetik neft turşularının efirləşməsi prosesində tədqiq olunmuş, əlverişli üsulla yüksək çıxımla yeni efirlər sintez olunmuşdur;
- efirləşmə proseslərində istifadə olunan nano-TiO₂ (PC-500, Degussa P-25, PC-50, PC-105, L-181) katalizatorlarının reaksiyadan əvvəl və sonra rentgen analizi üsulu ilə tərkibi öyrənilmiş, strukturunda və tərkibində dəyişikliklər müşahidə edilməmişdir;
- nano-TiO₂ katalizatorlarının bəzi parametrlərinin–xüsusi səthinin, modifikasiyalarının (anataz və rutil), katalizatorun tərkibində olan promotorların karbon turşularının efirləşməsi prosesinə təsiri öyrənilmiş, ətraf mühitin mühafizəsini təmin edən yeni əlverişli alınma üsulu işlənib hazırlanmışdır;
- nano–TiO₂ (P-25) katalizatorunun iştirakı ilə sintez olunmuş mürəkkəb efirlərin statistik planlaşdırma üsulu ilə prosesin optimal şəraiti və kinetik qanunauyğunluqları öyrənilərək parametrləri təyin edilmişdir;
- polimer materiallarına yeni plastifikatorlar, dizel yanacağının termooksidləşmə stabilliyini yaxşılaşdıran yeni antioksidantlar, mineral və sürtkü yağlarına əlavələr sintez edilmiş və istehsalata tətbiqi tövsiyə olunmuşdur.

İşin praktiki əhəmiyyəti

- müxtəlif çeşidli nano-TiO₂ katalizatorlarının iştirakı ilə efirləşmə prosesində aralıq mərhələləri (xam efirin neytrallaşması, yuyulması və qurudulması) ixtisara salmağa imkan verən

- birmərhələli efirləşmə üsulu işlənib hazırlanmışdır;
- katalizatorlar emal olunmadan dəfələrlə (6-8 dəfə) karbon turşularının efirləşməsi prosesində istifadə edilmişdir;
- yerli resurslar əsasında yeni efirlər sintez olunmuşdur;
- ekoloji və iqtisadi cəhətdən səmərəli prinsipial texnoloji sxem hazırlanmışdır;
- fiziki-mexaniki göstəriciləri sənaye plastifikatorları ilə adekvat və onlardan üstün olan plastifikatorlar, dizel yanacağının termooksidləşmə stabilliyini yaxşılaşdıran yeni antioksidantlar, sürtkü yağlarına yeni əlavələr sintez olunmuş, müxtəlif tərkibli mürəkkəb efirlərin və onların törəmələrinin alınmasında xammal kimi istifadə edilən monoefirlər sintez olunmuşdur.

Dərc olunmuş əsərlər. Dissertasiyanın mövzusunda dair 27 elmi əsər dərc olunmuşdur. Onlardan 11 məqalə - AMEA-nın “Məruzələr”, “Neft Kimyası və Neft Emalı Prosesləri”, “Пластические массы”, “Materials Testing Germany” jurnallarında dərc olunmuş və Azərbaycan patenti İ 2015 0056 alınmışdır.

Aprobasiya. Dissertasiya işi üzrə materiallar aşağıdakı konfrans və simpoziumlarda dinlənilmiş və müzakirə olunmuşdur: akademik M.F.Nağıyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş “Neft kimyası və texnologiyası, kimyəvi reaksiyaların kinetikasi” Respublika Elmi Konfransı (Bakı 2008); Ümummilli lider Heydər Əliyevin 85 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransı (Bakı 2008), VII–ая Бакинская Международная Мамедалиевская конф. по нефтехимии, посв. 80-летию Института Нефтехимических Процессов НАН Азербайджана (Баку, 2009); Российский конгресс по катализу “РОСКАТАЛИЗ” (Новосибирск 2011); Материалы конференции Азербайджано-российского симпозиума с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки» (Баку 2010); Azərbaycan Respublikasının dövlət müstəqilliyinin 20-ci il dönmünə həsr olunmuş I Elm Festivalı (Bakı, 2011); Ümummilli lider Heydər Əliyevin 89 - cu ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın aktual Problemləri” mövzusunda VI Respublika elmi konfransı ; akademik Ə.M. Quliyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransı (Bakı 2012); Материалы VIII Бакинской Международной Мамедалиевской Конференции по Нефтехимии (Баки, 2012); akademik Həsən Əliyevin 105 illik yubileyinə həsr olunmuş

“Ekologiya Təbiət və Cəmiyyət Problemləri” mövzusunda II Beynəlxalq Elmi Konfransının Materialları (Bakı, 2012); akademik A.A.Əfəndiyevin 75 illik yubileyinə həsr olunmuş” respublika elmi konfransının materialları, 2013; Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 90-cı il dönmünə həsr olunmuş I Beynəlxalq Kimya və Kimya Mühəndisliyi konfransı, Bakı 2013; akademik M.F. Nağıyevin 105 illiyinə həsr olunmuş elmi konfrans materialları Bakı 2013; Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 91 illik yubileyinə həsr olunmuş “XXI əsrdə ekologiya və torpaqsüənəşlik elmlərinin aktual problemləri” mövzusunda III respublika elmi konfransının materialları, Bakı-2014.

İşin həcmi və quruluşu. Dissertasiyanın materialları 159 səhifədən - giriş, 5 fəsil, nəticələr, 141 sayda istifadə olunmuş ədəbiyyat istinadından, 37 şəkil və 48 cədvəldən ibarətdir.

Birinci fəsildə karbon turşularının efirləşməsi prosesində müxtəlif katalizatorların aktivliyinin tədqiqinə və mürəkkəb efirlərin tətbiq sahələrinə aid olan son illərin ədəbiyyat materialları haqqında geniş məlumatlar toplanmış, sistemləşdirilmiş, həmçinin bu proseslərdə istifadə olunan homogen və heterogen katalizatorların istifadəsi haqqında müqayisəli şəkildə təhlili verilmişdir.

İkinci fəsildə elmi-tədqiqat işlərinin yerinə yetirilməsi zamanı istifadə olunan xammallar, həmçinin laboratoriyada sintez olunmuş bəzi xammalların alınması və təmizlənməsi, həmin maddələrin fiziki-kimyəvi və spektral göstəriciləri, katalizatorların tərkibi və xarakteristikaları, aparatura, təcrübələrin aparılma metodikası verilmişdir.

Üçüncü fəsildə mikro-, nano-anataz və rutil-TiO₂-nin iştirakı ilə yağ turşularının alkoksietil- və etilenqlikol efirləri sintez olunmuş, xassələri öyrənilmiş, fiziki-kimyəvi göstəriciləri təyin olunmuş, rentgen analiz üsulu ilə katalizatorların struktur dəyişiklikləri öyrənilmişdir.

Dördüncü fəsildə ikiəsalı alifatik-, alitsiklik- və aromatik karbon turşularının bir- və çoxatomlu spirtlərlə efirləşməsi prosesində müxtəlif çeşidli nano-TiO₂ katalizatorlarının katalitik aktivliyinin tədqiqi, səmərəli katalizatorun seçilməsi, sintez olunmuş efirlərin xassələrinin öyrənilməsi, onların göstəricilərinin analitik və spektral üsullarla təyini verilmişdir.

Beşinci fəsildə nano-TiO₂ katalizatorunun iştirakı ilə yağ turşularının alkoksietil efirlərinin reqresiv model əsasında alınmasının optimal şəraiti və kinetik parametrləri tapılmış, mürəkkəb efirlərin alınması üsulunun prinsipial texnoloji sxemi hazırlanmış, həmçinin sintez olunmuş sınaq efirlərinin polivinilxloridə qarışma həddi öyrənilmiş, dizel yanacağının

termooksidləşmə stabilliyini yaxşılaşdırmaq üçün antioksidant xassələri yoxlanılmışdır.

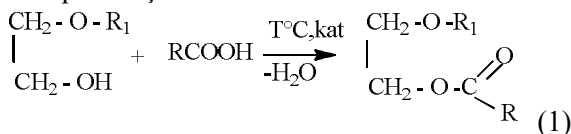
Dissertasiya işinin sonunda nəticələr, ədəbiyyat siyahısı verilmişdir.

İŞİN QISA İCMALI

Müxtəlif modifikasiyalı və dispersli titan dioksid katalizatorlarının yağ turşularının alkoksietil efirlərinin sintezində katalitik aktivliyinin tədqiqi

Müxtəlif modifikasiyalı və dispersli nano-TiO₂ P-25 (anataz), PC-105 (anataz), L-181(rutil) katalizatorlarının yağ turşularının alkoksietil efirlərinin alınmasında tədqiqi üçün xammal olaraq metil-, etilsellozollar və C₅-C₁₀ götürülmüş və əlverişli alınma üsulu işlənilib hazırlanmışdır.

Yağ sıra turşularının alkoksietil efirlərinin sintezi aşağıdakı reaksiya üzrə aparılmışdır:



Burada, R: C₄H₉-C₉H₁₉ R₁: CH₃-, C₂H₅-

Aparılmış tədqiqatlar optimal şəraitin tapılmasına imkan yaratmış və müəyyən olunmuşdur ki, P-25 və PC-105 (nano-TiO₂) katalizatorlarının 1.1 kütlə % (turşuya görə) miqdarında, 110-120°C temperaturda, komponentlərin 1:1.25 olan mol nisbətində və reaksiyanın 3.5-4 saat aparılma müddətində məqsədli məhsulun ən yüksək çıxımı (94.0 və 90.8%) əldə edilir.

Yağ turşularının metoksi- və etoksietil efirlərinin analogi olaraq digər nümayəndələri də sintez olunmuş və fiziki – kimyəvi göstəriciləri təyin edilmişdir.

Anataz və rutil modifikasiyalı nano-TiO₂ katalizatorlarının iştirakı ilə etilenqlikolun monoefirinin alınmasında tədqiqi

Yağ sıra turşuları əsasında etilenqlikolun monoefirinin sintezi aşağıdakı reaksiya üzrə aparılmışdır:



Burada, R-C₄H₉, C₅H₁₁, C₆H₁₃, C₇H₁₅

Mikro-, nano-TiO₂ (PC-50, L-181) katalizatorlarının iştirakı ilə yağ turşularının etilenqlikol monoefirinin alınması reaksiyasının optimal şəraiti - YT : EQ÷ 1-1:14 mol, temperatur 80-90°C, katalizatorun miqdarı 0,5 kütlə % (turşuya nəzərən) - müəyyən edilmişdir. Bu zaman

katalizatorun növündən asılı olaraq monoefirin çıxımı müvafiq olaraq 67-75-87 %, diefirlərin çıxımı 10-13 % təşkil edir.

Analoji olaraq yağ turşularının etilenqlikol monoefirlərinin digər nümayəndələri də sintez olunmuş, xassələri öyrənilmiş, bəzi fiziki – kimyəvi göstəriciləri təyin olunmuşdur.

Efirləşmə reaksiyalarında tətbiq olunmuş katalizatorların rentgen analizi üsulu ilə strukturunda dəyişikliklərin öyrənilməsi

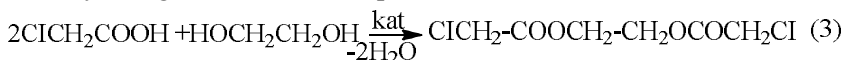
Rentgenfaza analiza ilə nano-TiO₂ (PC-500, PC-50, PC-105, P-25, L-181) nümunələrinin faza tərkibi “PANanalytical empyren” rentgen difraktometrindən istifadə etməklə öyrənilmiş və spektrləri çəkilmişdir.

Müxtəlif modifikasiyalı nano-TiO₂ katalizatorlarının efirləşmə prosesində katalitik aktivliyinin öyrənilməsi zamanı aşağıdakı sıralanma müşahidə olunmuşdur.

1. Belə üstünlük özünü nano-TiO₂-nin (PC-500, anataz modifikasiyalı xüsusi səthi-329,1 m²/q , hissəciklərin ölçüsü 5 nm) çeşidində daha aydın göstərir. Bu zaman ən yüksək çıxımı 95-96% müşahidə olunur;
2. Nano-TiO₂-nin (P-25, xüsusi səthi-140 m²/q, hissəciklərin ölçüsü 25-50 nm) çeşidinin tərkibi 75% anataz + 25 % rutil modifikasiyalarında ibarətdir. Anataz modifikasiyanın proton əmələgətirmə qabiliyyəti yüksək olduğuna görə, həm də hər iki modifikasiya sinergetik effekt yaratdığına görə çıxım 91-93 % təşkil edir;
3. Nano-TiO₂ (PC-105, anataz modifikasiyalı xüsusi səthi – 77,9 m²/q, hissəciklərin ölçüsü 15-25 nm olduğuna görə) anataz modifikasiyalı olduğuna görə proton əmələgətirmə qabiliyyəti yüksəkdir, çıxım 90-92% təşkil edir;
4. Nano-TiO₂ (L-181, rutil modifikasiyalı tərkibində Al, Si, Zr metalları, xüsusi səthi-75 m²/q , hissəciklərin ölçüsü 17-20 nm) bu cür göstəricilərə malik olduğu üçün katalizatorun miqdarından və reaksiyaya daxil olan komponentlərin təbiətindən aslı olaraq çıxım 89-90% təşkil edir ;
5. Nano-TiO₂-nin (PC-50, anataz modifikasiyalı, xüsusi səthi-44,4 m²/q, hissəciklərin ölçüsü 20-30 nm) proton əmələgətirmə qabiliyyəti yüksəkdir, çıxım 87-88% təşkil edir.
6. Mikro-TiO₂ (səthi-400-600 m²/q, hissəciklərin ölçüsü 1500 nm) bu cür göstəricilərə malik olduğu üçün çıxım 75-80% təşkil edir.

Mikro- və nano-titan dioksidlərin iştirakı ilə xlor-tərkibli alifatik-, alitsiklik- və aromatik efirlərin alınması

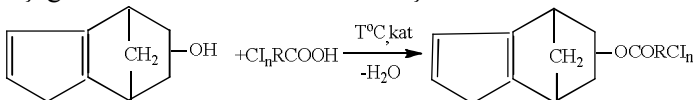
Etilenqlikol (EQ), mono-, di- və trixlor-sirkə turşuları xammal götürülməklə EQ-in xlorlu diasetat efirləri nano-TiO₂ katalizatorlarının iştirakı ilə sintez olunmuşdur. Mikro-, nano-TiO₂ və müqayisə məqsədi ilə KY-2(H⁺) katalizatorlarının katalitik aktivliyi etilenqlikolun monoxlordiasetat efirlərinin alınması təmsalında tədqiq olunmuşdur. Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə aparılmışdır:



Optimal şərait : EQ:monoxlor-sirkə turşusu 1,2 : 2 mol, 110-120°C temperaturda, nano-TiO₂ (PC-50) (0,4 küt.%), TiO₂ (0,8 küt %) və KY-2 (H⁺) (1,0 küt %) (götürülmüş turşuya görə) - reaksiyanın davam etmə müddəti 2-3 saat təyin edilmişdir.

Nano-TiO₂ (L-181) katalizatorunun iştirakı ilə xlor-sirkə turşularının dihidroditsiklopentadienol efirləri

Nano-TiO₂ (L-181) (dispersliyi 15-20 nm, promotor Al, Si, Zr) katalizatorunun iştirakı ilə mono-, di-, trixlor-sirkə turşuları əsasında dihidroditsiklopentadienolun (DTPD) xlor tərkibli nano-TiO₂ (L-181) katalizatorunun iştirakı ilə xlor-sirkə turşularının dihidroditsiklopentadienol efirləri aşağıdakı sxem üzrə sintez olunmuşdur:

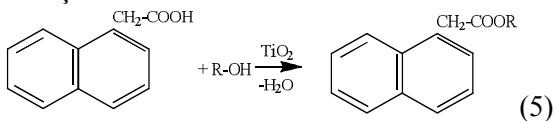


R-sirkə turşusunun radikalı Cl_n -1,2,3 atomlarının sayı (4)

Optimal şərait : turşu:spirt-1,0:1,2 mol, katalizatorun miqdarı 0,5 küt. %, temperatur 80-90°C, aparılma müddətin 1,0-1,5 saat, çıxım 97 % .

α-naftil sirkə turşusunun alkil efirlərinin sintezi

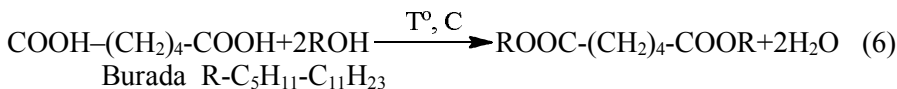
Nano-TiO₂ (PC-500) katalizatorunun iştirakı ilə α-naftil sirkə turşusunun biratomlu spirtlərlə alkil efirləri aşağıdakı reaksiya tənliyi üzrə sintez edilmişdir:



Burada: R=C₃H₇- C₅H₁₁.

Adipin turşusunun alkil efirlərinin sintezi

Biratomlu spirtlər və ikiəsaslı alifatik karbon turşularının efirləşməsi reaksiyası aşağıdakı sxem üzrə sintez edilmişdir:

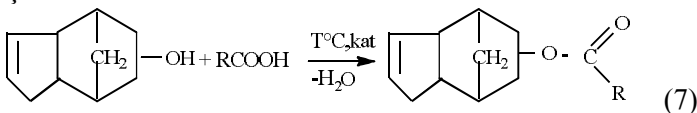


Optimal şərait: nano-TiO₂ (PC-105) turşuya nəzərən – 1,1 küt.%, turşu: spirt = 1:2,6 mol, temperatur 110-120 °C, çıxım – 92,2% .

Sintetik neft turşularının mikro- və nano- titan dioksidlərin iştirakı ilə efirlərin alınması

Nano-TiO₂ (PC-105) katalizatorunun iştirakı ilə TNT, SNT və dihidroditsiklopentadienol (DTPD) xammal götürülməklə neft turşularının mürəkkəb efirləri sintez olunmuş və dissertasiyada əks olunmuşdur.

TNT və SNT-nin DTPD efirlərinin sintezi aşağıdakı reaksiya üzrə aparılmışdır:

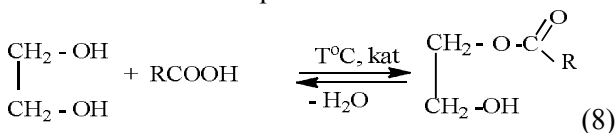


R- təbii- və sintetik neft turşularının radikalıdır.

Optimal şərait: nano-TiO₂ (PC-105) turşuya nəzərən - 0,8 küt.%, turşu: DTPD = 1:1,3 mol, temperatur 110-120 °C, çıxım - 94-90% alınır.

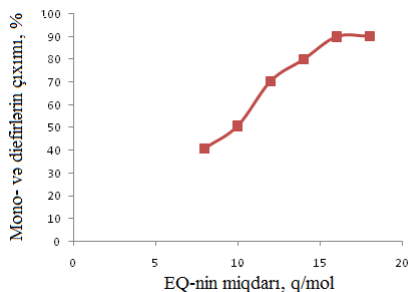
SNT-nin monoetilenqlik ol efinin alınması

SNT-nin monoetilenqlik ol efinin sintezi:



Burada R- SNT-nin radikalıdır.

Optimal şərait: T°C=110-120, turşu:spirt – 1:16 mol, nano-TiO₂ (PC-105)=0,8 % kütlə (turşuya nəzərən).

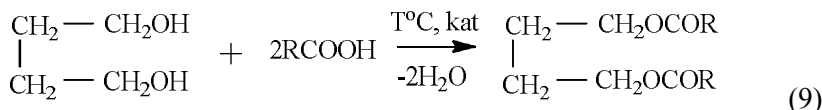


Şək. 1. SNT və etilenqlik ol əsasında sintez olunmuş monoefirin çıxımına EQ-in miqdarının təsiri.

Mikro -, nano- TiO₂ katalizatorlarının iştirakı ilə SNT-nin 1,4-butandiol diefirinin sintezi

Xammal olaraq SNT, 1,4-butandiol və mikro-TiO₂, nano-TiO₂ (PC-500) katalizatorlarının iştirakı ilə efirləşmə reaksiyası aparılmış və istifadə olunan katalizatorlarının katalitik aktivliyi tədqiq edilmişdir.

SNT-nin 1,4-butandiol diefirinin sintezi:



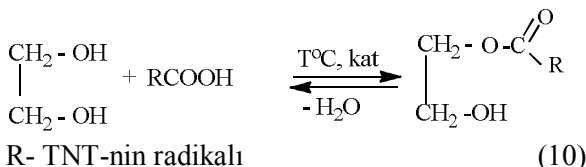
Burada R – SNT-nin radikalıdır.

Optimal şərait: T°C=110-120, turşu:spirt – 2:1,5 mol, katalizatorun miqdarı mikro-TiO₂=1,5% kütlə (turşuya nəzərən).

Müqayisə məqsədi ilə mikro-TiO₂ və KY-2(H⁺) katalizatorlarının iştirakı ilə analoji optimal şəraitdə reaksiyalar aparılmış və nano-TiO₂-95%, mikro-TiO₂-85%, KY-2(H⁺)-72% çıxım təşkil etmişdir.

TNT-nin etilenqlikolun mono- və diefirlerinin sintezində nano-TiO₂ katalizatorlarının katalitik aktivliyinin tədqiqi

Bu məqsədlə nano-TiO₂ katalizatorunun iştirakı ilə TNT və etilenqlikol əsasında monoefirin alınması aşağıdakı reaksiya üzrə aparılmışdır.

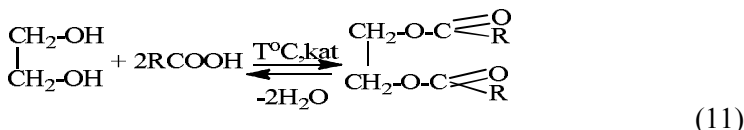


R- TNT-nin radikalı

Nano-TiO₂ katalizatorlarının katalitik aktivliyi (PC-105, PC-50, L-181) TNT-nin monoetilenqlikol efirlərinin alınmasında ilk dəfə tədqiq olunmuşdur, optimal şərait – temperatur 110-120°C, turşu:spirt 1:16 mol nisbətində, katalizatorun miqdarı 1,0 % kütlə (turşuya nəzərən) – seçilmişdir. Nano-TiO₂ (PC-105) katalizatorunun iştirakı ilə ənyüksək çıxım (80-85%) müşahidə olunduğuna görə adı çəkilən katalizatorun istifadəsi daha məqsəduyğundur .

Tədqiqatlar zamanı monoefirə yanaşı 15-20 %-ə qədər diefirlər alınır ki, bu da TNT-nin monoetilenqlikol efirinin çıxımının az olmasına səbəb olur.

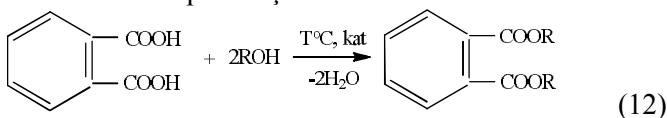
Nano-TiO₂ (PC-105) katalizatorlarının iştirakı ilə TNT və etilenqlikol əsasında diefirin sintezində aşağıdakı reaksiya üzrə aparılmışdır:



Nano-TiO₂ (PC-105) katalizatorunun analoji 1,0 küt.% (turşuya nəzərən) miqdarında 110-120 °C-də, TNT:EQ – 2:1,2 mol götürməklə 3-3,5 saat müddətində 90-92% çıxımla TNT-nin etilenqlitol diefiri sintez olunmuşdur.

Ftal turşusunun alkil efirlərinin alınmasında mikro- və nano- titan dioksid katalizatorlarının katalitik aktivliyinin tədqiqi

Ftal turşusu və alifatik biratomlu spirtlərin efirləşməsi reaksiyası aşağıdakı sxem üzrə aparılmışdır :

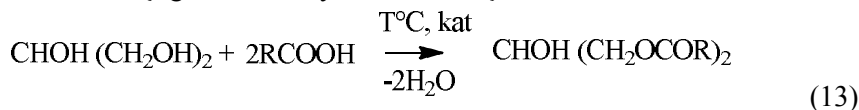


Burada R: C₆H₁₃ - C₁₁H₂₃

Katalizatorların miqdarı - 0,015, 0,024, 0,026 mol, prosesin temperaturu – 110-120 °C, spirtin miqdarı – 2,5 mol götürüldükdə yüksək % çıxımla keyfiyyətli ekoloji təmiz plastifikator və həlledici kimi tətbiq olunan ftal turşusunun alkil efirlərinin alınmasına nail olunub. Efirlərin çıxımı 85,1-93,1 % təşkil edib.

Oliserinin alkil efirlərinin alınması

Nano-TiO₂ (PC-500 və P-25) katalizatorlarının qliserinin alkil efirlərinin aşağıdakı reaksiya üzrə alınmışdır :



Burada R: C₃H₇ – C₉H₁₉

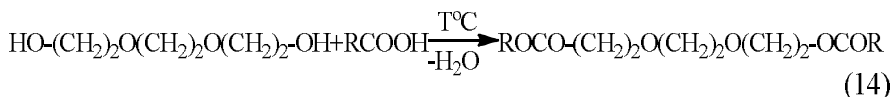
Tədqiqatlar zamanı müxtəlif faktorların : temperaturun (110-150°C), komponentlər nisbətinin (2:1,1-1,4 mol) katalizatorun çeşidlərinin və miqdarının (0,5-1,2 küt.%) (götürülmüş turşuya görə) reaksiyanın gedishinə və son məhsulun çıxımına təsiri öyrənilməklə katalizator kimi nano-TiO₂ (P-25, PC-105) götürməklə optimal şərait (temperatur-110-120°C, turşu:spirt 2:1,3 mol, katalizatorun miqdarı (0,5-1,2 küt.%), 3-3,5 saat aparılma müddəti seçilmişdir. Katalizatorun xüsusi səthindən asılı olaraq çıxım 87-90,2 % təşkil edir.

Qliserinin alkil efirlərinin fiziki-kimyəvi göstəriciləri

R	Qayn.te mp. $2,66 \cdot 10^{-4}$ MPa, °C	Çıxım, %	ρ_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		Sabunlaşma ədədi,mq KOH/q	
					tapl.	hesab.	tapl.	hesab.
C ₃ H ₇	175-182	90,2	1,0145	1,4260	58,56	57,97	479, 48	483,04
C ₄ H ₉	185-190	89,7	1,0120	1,4412	67,97	67,20	433,57	430,98
C ₅ H ₁₁	195-205	89,3	1,0115	1,4435	75,64	76,44	392,24	389,06
C ₆ H ₁₃	206-217	89,0	0,9875	1,4442	85,14	85,67	360,18	354,60
C ₇ H ₁₅	215-228	88,7	0,9810	1,4485	94,11	94,91	320,10	325,70
C ₈ H ₁₇	227-240	88,4	0,9702	1,4537	103,95	104,15	307,23	301,16
C ₉ H ₁₉	236-252	87,6	0,9684	1,4582	113,93	114,48	272,50	279,37

Trietilenqlikolun alkil efirləri sintezi

Trietilenqlikol (TEQ) və alifatik yağ turşularının efirləşməsi reaksiyası aşağıdakı sxem üzrə aparılmışdır:



Burada R - C₄H₉ - C₁₁H₂₃

Optimal şərait:temperatur-110-120°C, turşu:spirt 2:1,3 mol, katalizatorun miqdarı (0,5-1,2 küt.%), 3-3,5 saat aparılma müddəti seçilmişdir.

Regressiv model əsasında metoksietilvaleriatın alınmasının optimal şəraitinin tapılması

Metilsellozolvla valerian turşusunun efirləşməsi reaksiyası timsalında təcrübələrin göstəriciləri əsasında, alınan göstəricilərə adekvat təsir edən, regressiv tənlik şəklində prosesin riyazi modeli işlənib hazırlanmış, prosesin göstəricilərinə təsir edən əsas faktorların miqdar nisbətləri müəyyən edilmiş, adekvat riyazi modeldən istifadə olunmaqla prosesin aparılmasının bütün mümkün variantlarına baxılmış, çıxış kəmiyyətlərinin dəyişən giriş ölçülərindən birparametrlili asılılıq müəyyən olunmuş və nəticədə əsas məhsulun maksimal miqdarını tapmağa imkan verən, dəyişən giriş kəmiyyətlərinin qiymətlərini müəyyən etməklə, prosesin optimallaşdırma məsələsi həll edilmişdir

Optimallaşma parametrlərinin giriş dəyişənlərinin asılılığının riyazi bərabərliyi regressiv tənlik şəklində göstərilmişdir:

$$y_k = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i x_i + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^n a_{ij} x_i x_j \quad (15)$$

Burada, y_k – optimallaşma parametrinin qiyməti; x_i, x_j – model faktorlarının kodlaşmış qiyməti; n – faktorların sayı; a_0 – regressiv tənliyin sərbəst üzvünün əmsalı; a_i, a_{ij} – cüt faktorların təsir və xətti effektlərinin müvafiq əmsalları.

Tənliyin əmsallarının təyini üçün S-plus 2000 professional proqramından istifadə edilmiş, cüt korrelyasiya əmsallarının hesablanması Math Works kompaniyası tərəfindən işlənilib hazırlanmışdır:

$$y_1 = 45.7 + 1.387 x_1 + 10.55 x_2 + 5.3 x_3 + 3.5 x_4 - 1.24 x_1 x_2 + 3.45 x_1 x_3 - 0.825 x_1 x_4 + 2.29 x_2 x_3 + 1.28 x_2 x_4 + 1.18 x_3 x_4 \quad (16)$$

$$y_2 = 76.5 - 10.8 x_1 - 13.6 x_2 - 15.5 x_3 - 35.6 x_4 + 1.45 x_1 x_2 - 1.4 x_1 x_3 + 0.105 x_1 x_4 - 1.42 x_2 x_3 + 0.43 x_2 x_4 - 1.6 x_3 x_4 \quad (17)$$

Hesablamaların nəticələrini və qrafikləri analiz edərək belə nəticəyə gəlmək olar ki, dəyişən giriş kəmiyyətlərinin qiymətlərinin təyini üçün optimallaşma kriterilərindən $f(x_1, x_2, x_3, x_4)$ istifadə olunmuş və müəyyən edilmişdir ki, temperatur 110°C , katalizatorun miqdarı 1.1 küt.%, valerian turşusu : metilsellozolv-1:1,25 nisbətində, reaksiyanın davam etmə müddəti 3,5-4 saat, turşu ədədi 0,22 mq KOH/q olduqda efirin çıxımı 94,0% təşkil edir. Tapılmış optimal qiymətlər əsasında yoxlama təcrübələri qoyulmuş və çıxım $y=94.0\%$ olmuşdur ki, bu da təcrübə nəticələrlə regressiv model əsasında işlənilib hazırlanmış nəticələrin adekvat olduğunu bir daha təsdiqləyir.

Valerian turşusunun metilsellozolvla efirləşməsinin kinetik parametrlərinin təyini

Metilsellozolvla valerian turşusunun efirləşməsi reaksiyasının kinetik tədqiqatın aparılması məqsədi ilə reaksiyanın kinetik qanunauyğunluğu $80-120^\circ\text{C}$ temperaturda, turşu:spirt 1:1,25 mol nisbətində, katalizatorun 1,1 küt.% miqdarında tədqiq edilmişdir.

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1' \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2} \quad (18) \quad \frac{dC_B}{dt} = -k_1'' \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2} \quad (19)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = \frac{k_1''' \cdot k_3 \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2}}{k_3 + k_4} \quad (20) \quad \frac{dC_C}{dt} = \frac{k_4 \cdot k_1''' \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2}}{k_3 + k_4} \quad (21)$$

(18÷21) differensial tənliklərinin kinetik qatılıqlarının qiyməti modifikasiya olunmuş təsadüfi avtomatlaşdırılmış addım axtarış üsulu ilə həyata keçirilmişdir. Bu məqsədlə işlənilib hazırlanmış tətbiqi proqram

paketi istifadə olunmuşdur .

Hər bir temperatur üçün kinetik sabitlər təyin edilmiş və hesablamaların nəticələri cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2.

Reaksiyanın kinetik parametrləri

Sürət sabitləri, k_i $l \cdot mol^{-1} \cdot d\phi$ q	Temperatur, °C				Aktivləşmə enerjisi, $kJ \cdot mol^{-1}$	Predeksponensial vurulma əmsali, K_0 , $l \cdot mol^{-1} \cdot d\phi^{-1}$
	80	100	110	120		
k_1	0.000054	0.00013	0.000194	0.00029	60.96	$0.397 \cdot 10^6$
k_1	0.00016	0.00014	0.00065	0.00098	58.06	$0.112 \cdot 10^6$
k_3	0.0017	0.004	0.006	0.008	53.21	$0.45 \cdot 10^5$
k_4	0.00001	0.00003	0.00005	0.00007	53.75	$0.31 \cdot 10^5$
K_1	0.027	0.051	0.072	0.093	48.15	$0.17 \cdot 10^5$

Reaksiyanın sürət sabitlərinin temperaturdan asılılığı

$$k = K_0 \cdot \exp(-E / RT) \quad (22)$$

Arenius tənliyi üzrə (k sürət sabiti ($l \cdot mol^{-1} \cdot san^{-1}$); K_0 -predeksponensial vurulma əmsali ($l \cdot mol^{-1} \cdot san^{-1}$); E -aktivləşmə enerjisi (C/mol); R -universal qaz sabiti, T -temperatur (°C), kinetik sabitlər təyin olunur. Həmçinin reaksiyanın təyin $n_1 = 0,95$; $n_2 = 0,9$ dərəcələri təyin olunmuşdur. Seçilmiş reaksiya mexanizminin sxemi və tapılmış sürət sabitlərinin qiyməti əsasında tərtib edilmiş kinetik model prosesi dəqiq təsvir edir.

Sintez edilmiş efirlərin tətbiq sahələri

Plastifikatorların çeşidlərinin artırılması məqsədilə adipin-, ftal-, sintetik neft- və alifatik yağ sıra turşularının bir- və ikiatomlu spirtlərlə müvafiq efirləri sintez olunmuş həmin efirlərin QOST əsasında plastifikatordan tələb olunan göstəriciləri müəyyən edilmiş, laboratoriya şəraitində polivinilxloridə (PVX) qarışma həddi (optimal qarışma həddi 40 kütlə hissə olmuşdur) öyrənilmiş, AMEA-nın Polimer Materialları İnstitutundan həmin efirlərə AKT alınmış və səmərəli plastifikator kimi tövsiyə olunmuşlar.

Dizel yanacağıının (D/Y) istismar xassələrinin yaxşılaşdırılması məqsədi ilə SNT-nin 1,4-butandiol və etilenqlikolun α -naftil sirkə turşusunun simmetrik diefirlərinin 0,004% qatılıqda hidrogenlə təmizlənmiş 100 ml-də D/Y-ya əlavə edilməsi çöküntünün miqdarını 2 dəfə azaltmış və yeni antioksidant kimi tövsiyə olunmuşdur.

Adipin turşusunun yüksək molekul kütləli (C_9-C_{11}) alkil efirlərini mineral və sintetik sürtkü yağlarına 5% (xammala görə) əlavə etdikdə efirlərin yağlar ilə qarışması yaxşılaşır, termiki davamlı, özlü, keyfiyyətli əlavələr alınır ki, bu da onların digər istismar xassələrinin artmasına səbəb olur.

NƏTİCƏLƏR

1. İlk dəfə olaraq yağ turşularının metoksi-, etoksietil efirlərinin sintezində anataz- və rutil modifikasiyalı mikro-, nano- TiO_2 “Dequssa” P-25 (75% anataz +25% rutil), PC-105 (anataz), L-181 (rutil), PC-50 katalizatorlarının katalitik aktivliyi tədqiq olunmuş, effektiv katalizator seçilmiş, optimal şərait müəyyənləşdirilmiş, yüksək çıxımla (90-97%) efirlər sintez olunmuşdur.
2. Efirləşmə prosesində tətbiq olunmuş katalizatorların müasir fiziki-kimyəvi üsullarla tərkibi, xüsusi səthi və tərkibində olan əlavələr təyin olunmuş, eləcə də bu faktorların reaksiyanın gedişinə, mexanizminə, aralıq və son məhsulların çıxımına təsiri öyrənilmişdir.
3. İlk dəfə olaraq nano- TiO_2 katalizatorlarının katalitik aktivliyi xlor-, α -naftil sirkə turşularının alkil-, qlikol- və ditsiklopentadienol efirlərinin sintezində tədqiq olunmuş və katalizatorların müvafiq (0,5-1,5 küt.%) miqdarında, 80-90°C-də yüksək çıxımla (90-95%) mürəkkəb efirlər sintez olunmuşdur.
4. Anataz və rutil modifikasiyalı nano- TiO_2 (PC-105, L-181, PC-50) katalizatorlarının katalitik iştirakı ilə ikiəsaslı alifatik- və aromatik karbon turşularının alkil efirlərinin yüksək çıxımını (85,1-93,1%) təmin edən katalizatorun miqdarı təyin olunmuşdur.
5. Təbii- və sinetik neft turşularının müxtəlif modifikasiyalı nano- TiO_2 katalizatorlarının iştirakı ilə 90-95% çıxımla etilenqlikol, 1,3-və 1,4 –butandiol ditsiklopentadienol, mono- və diefirləri sintez edilmiş, ənənəvi katalizatorlarla müqayisə olunmuş və çıxımın 10-15% yüksək olduğu müəyyənləşdirilmişdir.
6. Metoksietilvaleriatın alınması prosesinin repressiv tənlik şəklində optimallaşdırılması işlənib hazırlanmış və kinetik parametrləri təyin edilmişdir.
7. Müxtəlif çeşidli nano- TiO_2 katalizatorlarının az miqdarında mülayim şəraitdə qısa aparılma müddətində 90-94,5% çıxımla trietilenqlikolun və qliserinin dialkil efirləri sintez olunmuş, fiziki-kimyəvi göstəriciləri analitik və spektral üsullarla təyin olunmuşdur.
8. Heterogen katalizatorların iştirakı ilə mürəkkəb efirlərin aralıq mərhələlərini ixtisara salmağa imkan verən alınması üsulunun prinsipial texnoloji sxemi hazırlanmışdır.

Dissertasiyaya dair dərc olunmuş ədəbiyyat siyahısı

1. Зейналов Э.Б., Керимов П.М., Алескерова О.М., Ждан Е.А., Магеррамова Ш.Н. Синтез хлорсодержащих эфиров этиленгликоля в присутствии нано-гетерогенного катализатора // АМЕА “Məruzələr” jurnalı, 2007, №3, s. 48-51.
2. Məhərrəmov Ş.N., Kərimov P.M. Etilenqlikolun qeyri-simmetrik xlor tərkibli mürəkkəb efirlərinin sintezi / Ümummillilərdə Heydər Əliyevin 85 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika konfransının materialları, Bakı, 2008, s.129.
3. Zeynalov E.B., Kərimov P.M., Ələsgərova O.M., Məhərrəmov Ş.N. Nanoölçülü titan-dioksidi (TiO_2) katalizatorunun iştirakı ilə xlor-tərkibli efir maddələrinin sintezi / Akademik M.F.Nağıyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransın məruzələrinin tezisləri, Bakı, 2008, s.190
4. Зейналов Э.Б., Керимов П.М., Искендерова С.А., Алескерова О.М., Садиева Н.Ф., Магеррамова Ш.Н. Синтез и исследование гликолевых моноэфиров этиленгликоля в присутствии нанокатализатора TiO_2 (PC-500) // АМЕА “Məruzələr” jurnalı, 2009, №3, s. 79-83.
5. Sədiyeva N.F., İsgəndərova S.A., Zeynalov E.B., Ağayev B.K., Məhərrəmov Ş.N. Nano-titan dioksidin iştirakı ilə trietilenqlikolun alkil efirlərinin alınması / VII-aya Bakinskaya Mezhdunarodnaya Mamedaliyevskaya konf. po nefteximii, posv.80-letiyu Instituta Nefteximicheskikh Tsessov NAn Azerbaydjana, Baku 2009, s. 160-161.
6. Садиева Н.Ф., Зейналов Э.Б., Магеррамова Ш.Н., Искендерова С.А., Агаев Б.К. Изучение каталитической активности нано- TiO_2 в реакции этерификации пропиленгликоля синтетическими нефтяными кислотами / Материалы конференции Азербайджано-российского симпозиума с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки», Баку 2010, с.243-244.
7. Садиева Н.Ф., Искендерова С.А., Зейналов Э.Б., Агаев Б.К., Магеррамова Ш.Н. Усовершенствование метода синтеза алкиловых эфиров ароматических кислот в присутствии нанодиоксида титана «Р-25» // Азербайджанский Химический Журнал, 2010, №4, с. 68-72.
8. Зейналов Э.Б., Искендерова С.А., Садиева Н.Ф., Агаев Б.К.,

- Магеррамова Ш.Н. Алициклические эпоксиэфиры в качестве новых термостабилизаторов для поливинилхлорида // Пластические массы, 2011, № 12, стр. 35-37
9. Зейналов Э.Б., Искендерова С.А., Агаев Б.К., Гаджиев Т.П., Керимов П.М., Алескерова О.М., Садиева Н.Ф., Магеррамова Ш.Н. Изучение каталитической активности высокодисперсных гетерогенных катализаторов в реакциях получения сложных эфиров / Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» Сборник тезисов Том II, Новосибирск, 2011, с. 227.
 10. Məhərrəmov Ş.N. P-25 (nano-TiO₂) katalizatorunun propantriol - 1,2,3-ün alkil efirlərinin alınmasında katalitik aktivliyinin öyrənilməsi /“Gənc Alimlərin I Elm Festivalı” çərçivəsində keçirilmiş elmi konfrans, Bakı 2011, s. 471.
 11. Zeynalov E.B., Kərimov P.M., Ələsgərova O.M., Ağayev B.K., Məhərrəmov Ş.N. Nano-TiO₂ katalizatorunun iştirakı ilə α-naftil sirkə turşusunun alifatik mürəkkəb efirlərinin sintezi // Azərbaycan Kimya Jurnalı, 2012, № 2, s.120-123.
 12. Zeynalov E.B., Mahəramova Sh. N., Sadiyeva N.F., İskenderova S.A., Ağayev B.K., Friedrich J.F. New softeners for polyvinylchloride // Materials Testing, 2012, №4, v. 54, p. 246-248.
 13. Məhərrəmov Ş.N., Sədiyeva N.F. L-181 (nano-TiO₂) katalizatorunun iştirakı ilə xlor sirkə turşularının dihidroditsiklopentadienol efirlərinin alınması / Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 89-cu ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “KİMYANIN AKTUAL PROBLEMLƏRİ” VI Respublika Elmi Konfransı, Bakı 2012, s.98
 14. Məhərrəmov Ş.N., Zeynalov E.B., İsgəndərova S.A., Sədiyeva N.F., Ağayev B.K. Adipin turşusunun alkil efirlərinin mineral və sintetik sürtkü yağlarına əlavələr kimi tətbiqi /Akademik Ə.M.Quliyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransı, Bakı 2012, s. 40.
 15. Ибрагимов Х.Д., Зейналов Э.Б., Магеррамова Ш.Н., Агаев Б.К., Искендерова С.А., Садиева Н.Ф. Синтез сложных эфиров в присутствии наноструктурированной углеродной фазы // АМЕА “Məruzələr” jurnalı, 2012, № 1, s. 55-59.
 16. Джафаров Р.П., Магеррамова Ш.Н., Зейналов Э.Б., Садиева Н.Ф., Искендерова С.А. Поиск оптимальных условий получения метоксиэтилвалериата на основе регрессионной модели //

Azərbaycan Kimya Jurnalı, 2012, № 3, s. 76-81

17. Джафаров Р.П., Магерамова Ш.Н, Садиева Н.Ф., Искендерова С.А., Зейналов Э.Б. Кинетические закономерности и механизм этерификации метилцеллозольва валериановой кислотой в присутствии нано-TiO₂ (P-25) // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2012, № 3, с. 277-282.
18. Магерамова Ш.Н., Аббасов В.М., Нуриев Л.Г. Алиева А.З., Садиева Н.Ф., Искендерова С.А., Агаев Б.К., Зейналов Э.Б., Абдуллаев Э.Ш. Синтез сложных эфиров на основе средней фракции природных нефтяных кислот /Материалы VIII Бакинской Международной Мамедалиевской Конференции по Нефтехимии, 2012, с.347.
19. Kərimov P.M., Quliyeva E.M., Bayramova M.N., Cəfərova L.B., Əliyeva S.Q., Ələkbərova N.H., Məhərrəмова Ş.N., Ağayev B.K., Zeynalov E.B. Alifatik spirtlərin mürəkkəb efirlərinin dizel yanacağına termooksidləşmə stabilliyinə təsiri / Материалы VIII Бакинской Международной Мамедалиевской Конференции по Нефтехимии, 2012, с.98
20. Zeynalov E.B., Sədiyeva N.F., İsgəndərova S.A., Ağayev B.K., Məhərrəмова Ş.N. Yüksək dispersli heterogen katalizatorlarının iştirakı ilə karbon turşularının ekoloji təmiz efirləşmə prosesinin işlənilib hazırlanması / “Ekologiya: təbiət və cəmiyyətin problemləri” konfransı, Bakı, 2012, s. 59-61.
21. Zeynalov E.B., İsgəndərova S.A., Sədiyeva N.F., Məhərrəмова Ş.N. Heterogen katalizatorların iştirakı ilə karbon turşularının mürəkkəb efirlərinin ekoloji təmiz alınma texnologiyasının işlənilib hazırlanması // Journal of Qafqaz University, Chemistry and Biology. 2013, V.1, №.2, P. 165-169.
22. Zeynalov E.B., İsgəndərova S.A., Sədiyeva N.F., Məhərrəмова Ş.N. Heterogen katalizatorların iştirakı ilə karbon turşularının mürəkkəb efirlərinin ekoloji təmiz alınma texnologiyasının işlənilib hazırlanması / Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 90-cı ildönümünə həsr olunmuş I Beynəlxalq Kimya və Kimya Mühəndisliyi konfransı, Bakı 2013, s. 123.
23. Zeynalov E.B., İsgəndərova S.A., Sədiyeva N.F., Ağayev B.K., Məhərrəмова Ş.N. Polivinilxloridə etilenqlikolun qarışıq efirinin əlavə kimi tətbiqi / Akademik A.A.Əfəndiyevin 75 illik yubileyinə həsr olunmuş” respublika elmi konfransının materialları. Sumqayıt

2013, s.139

24. Sədiyeva N.F., İsgəndərova S.A., Zeynalov E.B., Əzizov A.H., Əliyeva R.V., Ağayev B.K., Məhərrəmovə Ş.N. və s. Neft turşularının ikiatomlu spirtlərlə mürəkkəb efirlərinin alınmasında sulfosopolimer katalizatorunun katalitik aktivliyinin öyrənilməsi / Akademik M.F. Nağıyevin 105 illiyinə həsr olunmuş elmi konfrans materialları, Bakı 2013, II cild, s.10-11.
25. Məhərrəmovə Ş.N., Sədiyeva N.F., İsgəndərova S.A., Ağayev B.K., Zeynalov E.B. Yağ turşularının alkoksietil efirlərinin alınmasında müxtəlif dispersli nano-TiO₂ katalizatorlarının fəallığının öyrənilməsi // Azərbaycan Kimya Jurnalı, 2013, №2, s.100-103.
26. Садиева Н.Ф., Магеррамова Ш.Н., Алиева А.З., Агаев Б.К., Зейналов Э.Б., Нуриев Л.Г., Искендерова С.А., Насибова Г.Г. Разработка экологически чистой технологии процесса получения сложных эфиров карбоновых кислот с использованием нанокатализатора / Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 91 illik yubileyinə həsr olunmuş “XXI əsrdə ekologiya və torpaqşünaslıq elmlərinin aktual problemləri” mövzusunda III respublika elmi konfransının materialları, Bakı 2014, s. 59-60
27. Patent İ 2015 0056. Ftal turşusunun alkil efirlərinin alınma üsulu / Zeynalov E.B., İsgəndərova S.A., Sədiyeva N.F., Ağayev B.K., Məhərrəmovə Ş.N.

Шахназ Надир кызы Асадова

Получение и применение сложных эфиров в присутствии

различных модификаций диоксид титана.

РЕЗЮМЕ

Впервые предложены новые эффективные высокодисперсные катализаторы - нано-диоксиды титана (TiO_2) модификаций анатаз и рутил, марок PC-500, Degussa P-25, PC-50, PC-105, L-181 для этерификации одно- и двухосновных карбоновых кислот одно- и двухатомными спиртами.

Разработаны новые эффективные методы синтеза алкиловых, дициклопентадиеноловых, 1,3- и 1,4- бутандиоловых моно-и диэфиров адипиновой, природных и синтетических нафтенowych, бензойной и фталевой кислот в присутствии вышеуказанных катализаторов. Найдены оптимальные условия процесса этерификации и установлено, что их применение позволяет достигнуть более высоких выходов (90-97%) эфиров по сравнению с обычными кислыми катализаторами, микро- TiO_2 и ZnO .

Спектральными методами (ИК, ПМР) и методами химического анализа определены физико-химические константы и доказано строение полученных эфиров.

Методами статистического планирования эксперимента найдены оптимальные условия и соответствующие кинетические параметры процесса этерификации валериановой кислоты метилцеллозольвом присутствии нано- TiO_2 (P-25).

Эфиры на основе нефтяных нафтенowych кислот предложены в качестве новых пластификаторов для ПВХ и эффективных антиоксидантов для дизельных топлив.

Предложена упрощённая принципиальная технологическая схема получения сложных эфиров.

Предлагаемый процесс этерификации в присутствии нано-катализаторов отличается высокой эффективностью, экологической и экономической целесообразностью.

Shahnaz Nadir gizi Asadova

The obtaining and application of esters in the presence of different modifications of nano-grade titanium dioxide

SUMMARY

Novel efficient highly dispersed catalysts for the esterification of mono- and dibasic carboxylic acids with mono- and dihydric alcohols exemplified by nano-sized titanium dioxides (TiO_2) of anatase and rutile modifications, grades PC-500, Degussa P-25, PC-50, PC-105, L-181 have been proposed for the first time.

New efficient methods for the synthesis of alkyl, dicyclopentadienyl, 1,3- and 1,4-butanediolic mono- and diesters of adipic, natural and synthetic naphthenic, benzoic and phthalic acids in the presence of the above-mentioned catalysts were developed. The optimal conditions for the esterification process were found and it has been established that they use allow achieving higher yields (90-97%) of esters compared to those of in the presence of conventional acid catalysts, micro- TiO_2 and ZnO .

Physical-chemical constants of the obtained esters have been determined by spectral (IR, PMR) and chemical analysis methods and structures of the objects have been proved.

The optimal conditions and corresponding kinetic parameters of the esterification process of valeric acid by methylcellosolve in the presence of nano- TiO_2 (P-25) were found by statistical planning experiment methods.

Esters based on the petroleum naphthenic acids are proposed as new plasticizers for PVC and effective antioxidants for diesel fuels.

A simplified principal technological scheme for the preparation of esters has been proposed.

The proposed esterification process is characterized by high efficiency, environmental and economic feasibility.

имени акад. Ю.Г.МАМЕДАЛИЕВА

На правах рукописи

ШАХНАЗ НАДИР кызы АСАДОВА

**ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ
В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ МОДИФИКАЦИЙ
ДИОКСИД ТИТАНА**

2314.01-Нефтехимия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по химии

Баку-2017