

H.N. KOCHARYAN, N.R. HOVHANNISYAN, G.H. TOROSYAN
ESTIMATION OF OBTAINING AN ALTERNATIVE FUEL FROM
HYDROCARBON WASTES

The possibility of obtaining hydrocarbon fuel and organic substances from lignin is investigated. A technology for the production of liquid fuel from lignin is developed, and the cost of the laboratory sample is calculated. The possibilities of applying the resulting product are estimated.

Keywords: lignin, hydrocarbon fuel, machine oil, prime cost of the fuel.

ՀՏԴ 547.484.34

Ն.Ռ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Գ.Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ
ԱՅԵՏԱՔԱՑԱԽԱԹԹՎԱԿԱՆ ԵԹԵՐԻ ԸՆՏՐՈՂԱԿԱՆ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ

Ուսումնասիրվել է ագետաքացախաթթվական եթերի ալկիլումը բենզիլքլորիդով միջֆազային կատալիզի պայմաններում: Որպես միջֆազային կատալիզատորներ կիրառվել են չորրորդային ամոնիումային աղ կատամին ԱԲ-ն, ինչպես նաև՝ դրանով սորբված կլինոպտիլոլիտը: Պարզվել է, որ կատամին ԱԲ-ով հագեցած կլինոպտիլոլիտն արդյունավետ կատալիզատոր է բենզիլքլորիդով ագետաքացախաթթվական եթերի ընտրողական ալկիլման գործընթացում:

Առանցքային բառեր. ագետաքացախաթթվական եթեր, բենզիլքլորիդ, միջֆազային կատալիզ, ալկիլում, կլինոպտիլոլիտ, կատամին ԱԲ:

Ներածություն: Ագետաքացախաթթվական եթերը (ԱԲԷ), որպես օրգանական CH-թթու, լայնորեն կիրառվում է նուրբ օրգանական սինթեզում: ԱԲԷ-ի մոնո- և դիալկիլման մի շարք արգասիքներ հայտնի են որպես հակամանրէային բարձր ակտիվությամբ օժտված պրեպարատներ [1]: Դրանց նկատմամբ անընդհատ աճող պահանջները բավարարելու համար արդիական է ԱԲԷ-ի ալկիլման միջֆազային կատալիզի մեթոդի (ՄՖԿ) կիրառումը [2]: Այն մատչելի մեթոդ է, քանի որ իրականացվում է ջրային միջավայրում, ապահովում է ռեակցիայի ընտրողականություն, հնարավորություն է տալիս արագացնել ռեակցիաները, որոնք հետերոգեն միջավայրում ընթանում են դանդաղ կամ ընդհանրապես չեն ընթանում միջֆազային կատալիզատորի բացակայությամբ:

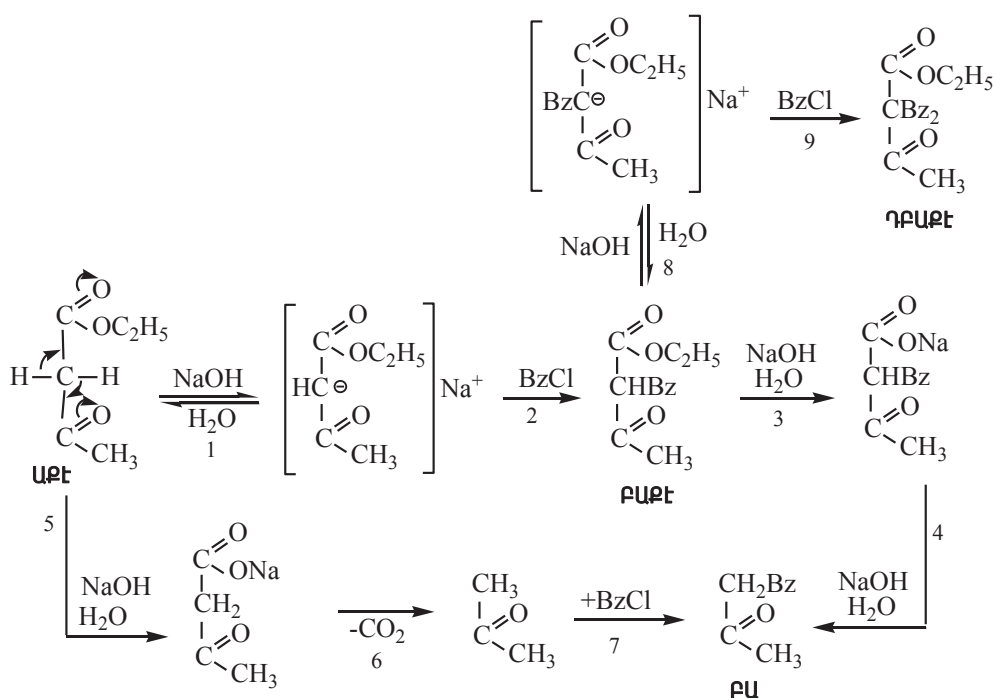
Մեթոդիկան և հետազոտության արդյունքները: Նախկինում ցույց է տրվել, որ ջրահիմնային միջավայրում չորրորդային ամոնիումային աղի (ՉԱԱ) առկայությամբ ԱԲԷ-ն ալկիլվում է՝ առաջացնելով մոնո- և դիալկիլված արգասիքներ [2,3]:

ԱԲԷ-ի ընտրողական ալկիլումն ուսումնասիրելու նպատակով աշխատանքում կիրառվել է արդյունաբերական մատչելի բենզիլքլորիդ, որպես ՉԱԱ՝ կատամին ԱԲ

(դիմեթիլբենզիլակիլ(C₁₀H₂₁÷C₁₈H₃₇) ամոնիումի քլորական աղերի խառնուրդ [2]՝ 50%-ոց ջրային լուծույթի ձևով), ինչպես նաև դրանով հագեցած ցեոլիտ՝ ՀՀ Տաուշի մարզի ցեոլիտային հանքավայրի կլինոպտիլոլիտ [4]:

Ացետաքացախաթթվական եթերի ալկիլման ընդհանրացված արդյունքների սխեման բերված է նկարում:

ԱՔԷ-ի ալկիլումը բենզիլքլորիդով ջրահիմնային միջավայրում կատարմին ԱԲ-ի առկայությամբ կատարվում է ԱՔԷ, բենզիլքլորիդ, հիմք, կատամին ԱԲ ելանյութերի 1 : 1,2 : 2 : 0,1 մոլային հարաբերակցությամբ: Կոլբայի մեջ, որին ամրացվում են կաթեցնող ձագար, մեխանիկական խառնիչ և հետադարձ սառնարան, լցվում է ԱՔԷ-ի, բենզիլքլորիդի, կատամին ԱԲ-ի խառնուրդ (երբեմն նաև 20 մլ օրգանական լուծիչ) և ինտենսիվ խառնվում եռացող ջրային բաղնիքի վրա: Այնուհետև 10 Ն NaOH-ի ջրային լուծույթը հավասարաչափ կաթեցվում է 20 րոպեի ընթացքում: Տաքացումը շարունակվում է ևս 10 րոպե: Ռեակցիոն խառնուրդը լուծահանվում է դիէթիլէթերով, եթերային լուծույթը չորացվում նատրիումի սուլֆատով: Եթերային լուծույթից թորվում է լուծիչը, իսկ մնացորդի վակուում թորմամբ առանձնացվում են մոնո- և դիալկիլված արգասիքները:



Նկ. Ացետաքացախաթթվական եթերի ալկիլման ընդհանրացված արդյունքների սխեման

Բենզիլացետոն (ԲԱ)՝ 98-99°C/5մմ սնդ.սյուն, $n_D^{20}=1,512$, բենզիլացետաքացախաթթվական եթեր (ԲԱՔԷ)՝ 110-112°C/2մմ սնդ.սյուն, $n_D^{20}=1,5030$ [5], դիբենզիլացետաքացախաթթվական եթեր (ԴԲԱՔԷ)՝ 150-155°C/1մմ սնդ.սյուն, $n_D^{20}=1,5251$:

ա) ԱՔԷ-ի բենզիլքլորիդով ակիլումը կատամին ԱԲ-ի առկայությամբ և բացակայությամբ: Փորձերի արդյունքներն ամփոփվել են աղ. 1-ում:

Աղ. 1-ի տվյալներից հետևում է, որ կատամին ԱԲ-ի առկայությամբ մեծանում են ԱՔԷ-ի մոնո- և դիակիլման արգասիքների ելքերը, իսկ տաքացման տևողությունը մեծացնում է դիակիլման արգասիքի ելքը:

Աղյուսակ 1

ԱՔԷ-ի ակիլումը 1,2-համարժեքային քանակությամբ բենզիլքլորիդով՝ 10 Ն NaOH-ի ջրային լուծույթի ազդեցությամբ եռացող ջրային բաղնիքի վրա

Կատալիզատոր (ՉԱԱ)	Տևողությունը, րոպե	Արգասիքների ելքը, %		
		ԲԱ	ԲԱՔԷ	ԴԲԱՔԷ
-	30	25,4	15,1	7,4
Կատամին ԱԲ		20,9	34,4	22,6
	60	39,2	21,8	29,5

բ) ԱՔԷ-ի ակիլումը բենզիլքլորիդով կատամին ԱԲ-ի առկայությամբ տարբեր ջերմաստիճաններում: Փորձերի արդյունքներն ամփոփվել են աղ. 2-ում:

Աղյուսակ 2

ԱՔԷ-ի ակիլումը 1,2-համարժեքային քանակությամբ բենզիլքլորիդով կատամին ԱԲ-ի առկայությամբ՝ 10 Ն NaOH-ի ջրային լուծույթի ազդեցությամբ 30 րոպեի ընթացքում տարբեր ջերմաստիճաններում

Խառնուրդի ջերմաստիճանը, °C	Արգասիքների ելքը, %		
	ԲԱ	ԲԱՔԷ	ԴԲԱՔԷ
30	15,3	11,1	31,1
60	17,7	21,9	26,0
90	20,9	34,4	22,6

Ռեակցիայի ջերմաստիճանի բարձրացումը մեծացնում է ակիլման գումարային ելքը, ընդ որում՝ մոնոակիլված արգասիքի (ԲԱՔԷ) ելքն աճում է, իսկ դիակիլված արգասիքինը (ԴԲԱՔԷ)՝ նվազում:

գ) ԱՔԷ-ի ակիլումը բենզիլքլորիդով կատամին ԱԲ-ի առկայությամբ՝ ավելացնելով օրգանական լուծիչ: Փորձերի արդյունքներն ամփոփվել են աղ. 3-ում:

Աղյուսակ 3

ԱՔԷ-ի ալկիլումը 1,2-համարժեքային քանակությամբ բենզիլքլորիդով՝ օրգանական լուծիչի, կադամին ԱԲ-ի առկայությամբ, 10 Ն NaOH-ի ջրային լուծույթի ազդեցությամբ եռացող ջրային բաղնիքի վրա 30 րոպեի ընթացքում

Օրգանական լուծիչ	Արգասիքների ելք, %		
	ԲԱ	ԲԱՔԷ	ԴԲԱՔԷ
-	20,9	34,4	22,6
Բենզոլ	21,1	10,3	19,0
Էթանոլ	17,5	23,0	25,1

ԱՔԷ-ի ալկիլումը բենզիլքլորիդով բնական կլինոպտիլոլիտի վրա: 0,1 մոլ ԱՔԷ-ի և 50 մլ բենզոլի լուծույթին ավելացվում է 50 գ բնական կլինոպտիլոլիտ և խառնվում սենյակային ջերմաստիճանում: 48 ժամ անց օրգանական մասը ֆիլտրվում է և անջատվում անօրգանական՝ կլինոպտիլոլիտային մասից: Ֆիլտրատը տեղափոխվում է եռավզիկ կոլբա, որի մեջ լցվում է 0,1 մոլ բենզիլքլորիդ՝ լուծված 30 մլ բենզոլում: Ռեակցիոն խառնուրդը 80°C տաքացման պայմաններում խառնվում է 3 ժամ: Այնուհետև խառնուրդը սառեցվում է մինչև սենյակային ջերմաստիճան և ֆիլտրվում: Բենզոլային լուծույթը չորացվում է MgSO_4 -ի վրա: Բենզոլի հեռացումից հետո վալուում թորումով անջատվում է նպատակային արգասիք բենզիլացետաքացախաթթվական եթերը (ԲԱՔԷ)՝ 110-112°C/2 մմ սնդ.սյուն, $n_D^{20}=1,5030$ [5], 51,7% ելքով:

ԱՔԷ-ի ալկիլումը բենզիլքլորիդով կադամին ԱԲ-ով սորբված բնական կլինոպտիլոլիտի վրա իրականացվում է ԱՔԷ, բենզիլքլորիդ, հիմք, կատամին ԱԲ ելանյութերի 1 : 1,2 : 2 : 0,1 մոլային հարաբերությամբ: Եռավզիկ կոլբայի մեջ, որը համալրված է խառնիչով, սառնարանով և կաթեցնող ձագարով, նախ լցվում է կատամին ԱԲ-ով հագեցած կլինոպտիլոլիտը [4], ապա ԱՔԷ-ի և հիմքի խառնուրդը: Ինտենսիվ խառնման պայմաններում կաթեցնող ձագարից ավելացվում է բենզիլքլորիդը: Ռեակցիոն խառնուրդը 30 րոպե տաքացվում է եռացող ջրային բաղնիքի վրա, ապա թորումով անջատվում նպատակային արգասիք բենզիլացետաքացախաթթվական եթերը (ԲԱՔԷ)՝ 110-112°C/2 մմ սնդ.սյուն, $n_D^{20}=1,5030$ [5], 71% ելքով:

ԱՔԷ-ի ալկիլման տարբեր եղանակներով ստացվող ԲԱՔԷ-ի ելքերը բերվել են աղ. 4-ում:

Աղյուսակ 4

ԱՔԷ-ի ալկիլման տարբեր եղանակներով ստացվող ԲԱՔԷ-ի ելքերը

ԱՔԷ-ի ալկիլումը ջրահիմնային միջավայրում	ԲԱՔԷ, %
կատամին ԱԲ-ի բացակայությամբ	15,1
կատամին ԱԲ-ի առկայությամբ	34,4
կատամին ԱԲ-ի և լուծիչի առկայությամբ	23
բնական կլինոպտիլոլիտի առկայությամբ	51,7
կատամին ԱԲ-ով հագեցած կլինոպտիլոլիտի վրա	71

Եզրակացություն: Հետերոլիտիկ կատալիզային պայմաններում (կլինոպտիլոլիտ, կատամին ԱԲ) ԱՔԷ-ի բենզիլքլորիդով ակիլման արդյունքում բարձր ընտրողականությամբ ստացվում է ԱՔԷ-ի մոնոտեղակալված արգասիք՝ բենզիլացետաքացախաթթվական եթեր: Ջերմաստիճանի բարձրացումը նպաստում է ԱՔԷ-ի մոնոլիտրոդական բենզիլացմանը: Օգտագործվող լուծիչի բևեռականության բարձրացումը նպաստում է ԱՔԷ-ի ակիլմանը՝ մեծացնելով նաև դիակիլման ելքերը: Ակնհայտ է, որ օրգանական ՇН-թթուների ակիլման համար ՄՖԿ-ի մեթոդի կիրառումն արդյունավետ է և հեռանկարային:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. **Григор С.А., Паравян С.Л., Торосян Г.О.** Синтез и противомикробная активность α -алкилпроизводных ацетоуксусного эфира и амидов ацетоуксусной кислоты // Тез. докл. VII молод. конф. по синтетическим и природным физиологически активным соединениям.- Ереван, 1984.- С. 70.
2. **Торосян Г.О., Бабаян А.Т.** Этапы развития межфазного катализа (обзор) // ЖВХО им. Д.И. Менделеева.-1986.-Т. 12.-С. 129-135.
3. **Торосян Г.О., Паравян С.Л., Бабаян А.Т.** Алкилирование ацетоуксусного эфира // Арм. хим. ж.-1980.-Т. 33, №11.-С. 927-930.
4. **Хачатрян М.В., Торосян Г.О.** Адсорбция акриловой кислоты на природном цеолите // Вестник НПУА: Сборник научных статей.- Ереван, 2015.- Часть 2. - С. 666-669.
5. Химическая энциклопедия.- М.: Изд. СЭ, 1988. - Т. 1. - 623 с.

Н.Р. ОГАНЕСЯН, Г.О. ТОРОСЯН

СЕЛЕКТИВНОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ АЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА

Исследовано алкилирование ацетоуксусного эфира (АУЭ) бензилхлоридом в условиях межфазного катализа. В качестве межфазных катализаторов использовались четвертичная аммониевая соль (ЧАС) – катамин АБ, а также клиноптилолит, на котором сорбирован катамин АБ. Выявлено, что эффективным методом является селективное алкилирование АУЭ бензилхлоридом в присутствии клиноптилолита насыщенным катамином АБ.

Ключевые слова: ацетоуксусный эфир, бензилхлорид, межфазный катализ, алкилирование, катамин АБ, клиноптилолит.

N.R. HOVHANNISYAN, G.H. TOROSYAN

SELECTIVE ALKYLATION OF ACETOACETIC ESTER

Alkylation of acetoacetic ester (AAE) with benzyl chloride at phase transfer catalysis is investigated. As phase transfer catalysts, catamine AB as quaternary ammonium salt (Quat), and clinoptilolite, on which catamine AB was sorbed, have been used. It is revealed that the selective alkylation of AAE by benzyl chloride in the presence of clinoptilolite saturated by catamine AB is very efficient.

Keywords: acetoacetic ether, benzyl chloride, phase transfer catalysis, alkylation, catamine AB, clinoptilolite.