

005043932

На правах рукописи

МАМАРАСУЛОВА ЗУХРА ВЛАДИМИРОВНА

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ ПРОЦЕССА
ТЕРМИЧЕСКОЙ ЭТЕРИФИКАЦИИ НЕОПЕНТИЛПОЛИОЛОВ И
ОПТИМИЗАЦИЯ СТРУКТУРЫ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ КАК
БАЗОВЫХ АВИАЦИОННЫХ МАСЕЛ**

05.17.04 «Технология органических веществ»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

17 МАЙ 2012

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

2012

На правах рукописи



МАМАРАСУЛОВА ЗУХРА ВЛАДИМИРОВНА

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ ПРОЦЕССА
ТЕРМИЧЕСКОЙ ЭТЕРИФИКАЦИИ НЕОПЕНТИЛПОЛИОЛОВ И
ОПТИМИЗАЦИЯ СТРУКТУРЫ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ КАК
БАЗОВЫХ АВИАЦИОННЫХ МАСЕЛ**

05.17.04 «Технология органических веществ»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

2012

Работа выполнена на кафедре технологии нефтехимических и углехимических производств федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Официальные оппоненты: **Владислав Алексеевич Холоднов**
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой математического моделирования и оптимизации химико-технологических процессов Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)

Михаил Владимирович Нестеров
кандидат химических наук,
директор по науке ООО "ОхтаХим-М".

Ведущая организация Федеральное автономное учреждение "25 Государственный научно-исследовательский институт химмотологии Министерства обороны Российской Федерации".

Защита состоится 29 мая 2012 г. в 13.00 час. в ауд.62 на заседании диссертационного совета Д 212.230.01 при Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

Отзывы и замечания в двух экземплярах, заверенных печатью, просим направлять по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет). Ученый совет. Тел.:494-93-75; факс: 712-77-91; E-mail: dissovnet@technolog.edu.ru

Автореферат разослан *28* апреля 2012г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент



В.В. Громова

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы

Сложные эфиры карбоновых кислот являются в настоящее время одним из наиболее распространенных типов синтетических смазочных масел. Они обладают высокой термической и термоокислительной стабильностью, хорошими смазывающими и вязкостно-температурными свойствами, низкой испаряемостью и температурой застывания, высокой теплоемкостью, температурой вспышки и самовоспламенения, низкой агрессивностью к конструкционным материалам при рабочих температурах в двигателе, хорошими защитными свойствами, малой вспениваемостью, а также другими необходимыми свойствами. Высокое качество сложноэфирных смазочных материалов послужило основой их применения в качестве базовых авиационных и редукторных масел.

Наибольшее применение в качестве базовых масел 2-го поколения для авиационных газотурбовинтовых двигателей (ГТД) получили сложные эфиры карбоновых кислот и неопентилполиолов, главным образом, пентаэритрита.

Первая и единственная промышленная установка по производству сложных эфиров пентаэритрита и синтетических жирных кислот фракции C_5-C_9 (промышленное название «Эфир-2» - отечественное базовое масло 2-ого поколения для ГТД, соответствующее международным стандартам) в СССР была построена и пущена в эксплуатацию в 1961 г в Уфе по технологии, разработанной заводом им. Шаумяна. Процесс характеризовался низким выходом целевого продукта и высокой коррозией оборудования, обусловленной использованием серной кислоты и щелочных реагентов для удаления гомогенного катализатора и очистки продукта.

В связи с прекращением производства СЖК C_5-C_9 отечественные сложноэфирные масла на их основе в настоящее время не вырабатывают. Товарные масла получают на импортной основе путем добавления необходимых присадок.

За рубежом для этерификации неопентилполиолов используют смеси индивидуальных кислот. Сведения по составу и соотношению кислот в смеси основаны преимущественно на эмпирических данных, колеблются в широких пределах и носят патентный характер. Наибольшее значение имеют труднодоступные и дорогие энантовая (C_7) и пеларгоновая (C_9) кислоты.

Цели работы и основные задачи исследования

Целью настоящей работы является разработка научных подходов к созданию базовых сложноэфирных масел 2-го поколения с заданными свойствами при ограничениях по составу кислот и совершенствование технологии их синтеза. Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих задач:

- 1 усовершенствовать технологию синтеза и выделения сложных эфиров неопентилполиолов для достижения высокой степени конверсии спирта и минимизации потери продукта
- 2 разработать научно обоснованный метод создания композиции карбоновых кислот для этерификации пентаэритрита с целью получения продукта со свойствами, соответствующими требованиям базовому авиационному маслу 2-ого поколения для ГТД
- 3 получить базовое масло для газотурбинных двигателей, на основе смеси несимметричных эфиров моно- и ди-неопентилполиолов без использования дефицитных и дорогостоящих монокарбоновых кислот C_7 и C_9 .

Научная новизна

- 1 Разработаны технологические основы процесса ступенчатой термической этерификации пентаэритрита смесью алифатических монокарбоновых кислот C_5 - C_{10} в токе азота с возвратом непрореагировавших кислот в зону реакции.
- 2 Показана возможность использования многоцелевой оптимизации эксперимента, основанной на методах Брандона и Харрингтона, для разработки состава смеси монокарбоновых кислот и получения несимметричных эфиров ПЭ с заданными свойствами.
- 3 Предложен метод построения гипотетической модели молекулы сложного эфира пентаэритрита, адекватно отражающей низкотемпературные свойства смеси несимметричных эфиров, путем оценки вкладов в структуру молекулы числа углеродных атомов различных ацильных групп.
- 4 Впервые синтезированы и охарактеризованы как базовые авиационные масла смешанные несимметричные сложные эфиры пентаэритрита и ди-триметилпропана.

Практическая значимость

- 1 Предложенный процесс термической этерификации позволил по сравнению с промышленным процессом сократить продолжительность реакции с 24 часов до 10 часов; повысить выход целевого продукта с 75-80% до 95%; снизить гидроксильное число целевого эфира с 40-46 мг КОН/г до 20-30 мг КОН/г.
- 2 Рассчитан состав реакционной смеси и синтезировано базовое масло на основе несимметричных сложных эфиров пентаэритрита, по физико-химическим и эксплуатационным свойствам соответствующее требованиям к авиационным маслам 2-го поколения, без использования труднодоступной пеларгоновой кислоты и минимального использования энантовой кислоты.
- 3 Получено сложноеэфирное масло, удовлетворяющее требованиям к базовым авиационным маслам для ГТД, на основе несимметричных смешанных сложных эфиров пентаэритрита и ди-триметилпропана с использованием смеси доступных низкомолекулярных кислот C_5 - C_6 .

Апробация работы и публикации

Основные результаты работы докладывались на 2 научных конференциях

(3 доклада), а также изложены в двух статьях, в том числе одной статьи, опубликованной в журнале, рекомендованном ВАК. Получено два патента

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 7 глав, выводов, списка литературы и приложения.

Объем диссертации 128 страниц, она содержит 16 рисунков, 45 таблиц, библиографию (84 наименования), 6 приложений.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и основные задачи исследования.

В 1-ой главе дан обзор литературных данных по использованию, способам получения и методам выделения сложных эфиров неопентилполиолов. Показана зависимость свойств эфиров неопентилполиолов от строения алкильной части молекулы, размера и строения ацильной группы, асимметрии молекулы, оценена роль простой эфирной связи в молекуле сложного эфира. Рассмотрены методы математического планирования эксперимента, включая многоцелевую оптимизацию, как путь для разработки состава смеси кислот и получения несимметричных эфиров пентаэритрита (ПЭ) с заданными свойствами. Проведено обсуждение современных каталитических систем для процессов этерификации. Описана технологическая схема промышленного процесса получения сложных эфиров ПЭ. Изложены способы выделения и очистки эфира-сырца.

Во 2-ой главе приведены характеристики исходных веществ и катализаторов, использованных в работе.

В 3-ей главе описана лабораторная установка для получения сложных эфиров неопентилполиолов в реакторе периодического типа, снабженный мешалкой и ловушкой Дина-Старка. Конструкция стандартной ловушки была изменена таким образом, что кислоты, отгоняющиеся в виде азеотропа с реакционной водой, возвращались в реактор. Пары реакционной воды отдували инертным газом - азотом. Для удаления из продукта избытка кислот применяли вакуумную перегонку.

В 4-ой главе дана характеристика методов анализа и испытаний синтезированных сложных эфиров, как основы авиационных масел, в том числе определения трибологических характеристик и термоокислительной стабильности. Для идентификации состава и соотношения кислот, используемых, в импортных образцах сложных эфиров пентаэритрита был использован метод хромато-масс-спектрометрии.

В 5-ой главе приведены основные стадии разработки технологических параметров процесса термической этерификации неопентилполиолов, основанной на ступенчатом повышении температуры, удалении реакционной воды в токе азота при интенсивном перемешивании реакционной смеси, возврате в реактор отгоняющихся кислот, удалении непрореагировавших кислот

вакуумной перегонкой и контактной доочистке продукта на анионите АВ-17-8 чс.

Каталитическая этерификация пентаэритрита. В работе оценена эффективность ряда гетерогенных катализаторов в изотермических условиях при температуре $(185 \pm 5)^\circ\text{C}$, продолжительности реакции 6 ч. на модельной реакции взаимодействия пентаэритрита с каприловой кислотой (C_8). Избыток кислоты составлял 10 % от стехиометрического, количество катализатора – 5 % от суммарной загрузки кислоты и ПЭ. В качестве катализаторов были испытаны: твердая суперкислота ($\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$); алюмосиликат, модифицированный иодидом кальция и оксидом лантана (катализатор АШНЦ-3); политетрафторэтиленсульфокислота (ПТФСК).

Степень конверсии каприловой кислоты на наиболее эффективном катализаторе ПТФСК составила 91,3 %. Сравнительно низкая эффективность гетерогенных катализаторов обусловлена их осмолением за счет побочных реакций. При добавлении свежей порции катализатора ПТФСК в конце реакции удалось повысить степень конверсии кислоты до 98%.

Термическая этерификация пентаэритрита. Проведенные опыты показали, что этерификация ПЭ с заметной скоростью протекает и в отсутствие катализатора. Степень конверсии каприловой кислоты без катализатора в приведенных выше условиях достигает 86%.

Изучение термической этерификации проводили на модельных реакциях этерификации ПЭ кислотами C_3 (каприловой) и C_5 (валериановой). Выбор кислот обусловлен широким использованием фракции монокарбоновых кислот C_5 - C_9 для синтеза базовых авиационных масел. Избыток кислот составлял 20 % от стехиометрического, продолжительность опытов – 10 часов.

Реакцию осуществляли при ступенчатом повышении температуры. Подъем температуры производили при замедлении скорости снижения кислотного числа реакционной массы (рисунок 1).

Расчет степени этерификации ПЭ по изменению содержания каприловой кислоты в реакционной смеси показал, что при 140°C в течение 2 ч, образуется преимущественно моноэфир ПЭ. После образования моноэфира скорость реакции снижается как за счет уменьшения избытка кислот, так и в следствие появления пространственных трудностей. Основным продуктом стадии при 160°C является триэфир.

При температуре порядка 210°C реакция практически заканчивается через 3 часа. Конечная степень конверсии кислоты при этом составляет 98%. Гидроксильное число продукта реакции равно 30 мг КОН / г, что ориентировочно соответствует смеси (% мольн.): 90 тетраэфира и 10 триэфира ПЭ.

Для выбора оптимальных условий синтез был проведен в разных температурных режимах (рисунок 2).

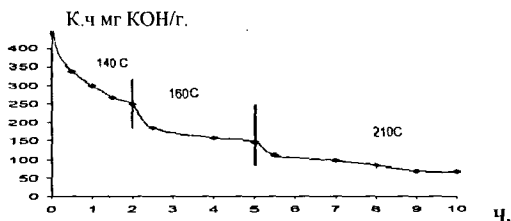
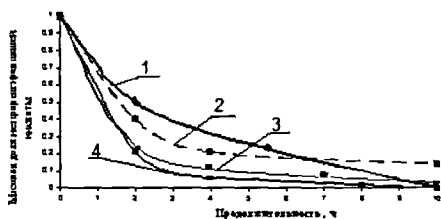


Рисунок 1 – Изменение кислотных чисел реакционной смеси в зависимости от температуры и продолжительности этерификации пентаэритрита каприловой кислотой (режим 1)



Режим	Температура, °С	Продолжительность, ч	Степень конверсии кислоты, %
1	140;160;210	2,0;3,5;4,5	98
2	150;175;185	2;2;6	90
3	160;175;185;210	2;2;3;3	95
4	160;185;210;225	2;2;4;2	99

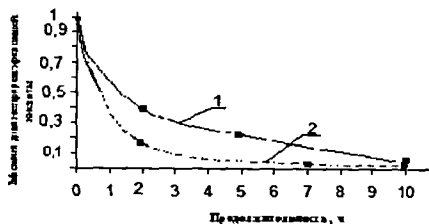
Рисунок 2 – Изменение массовой доли непрореагировавшей каприловой кислоты в разных температурных режимах этерификации ПЭ

В конце температурного периода 160-175⁰С, массовая доля непрореагировавшей кислоты во всех режимах примерно одинакова и соответствует образованию триэфира. При температуре 185⁰С начинается медленная реакция этерификации 4-й гидроксильной группы ПЭ. Однако степень конверсии кислоты при проведении реакции в течение 6 ч. при 185⁰С составляет около 90 % (режим 2). Заметное увеличение степени конверсии кислоты происходит при температуре 210⁰С: проведение конечной стадии при 210⁰С в течение 3 ч. позволяет повысить степень конверсии кислоты до 95 % (режим 3), в течение 4,5 ч. – до 98 % (режим 1). Повышение температуры последней стадии до 225⁰С приводит к практически полной конверсии кислоты (режим 4). Последний вариант связан с усилением окраски получаемого продукта, поэтому, предпочтительным является следующий температурный режим синтеза: 2 ч. при температуре (160)⁰С; 4 ч. при температуре (185)⁰С; 4 ч. при температуре (210)⁰С. Степень конверсии каприловой кислоты в выбранных условиях составляет 98 %.

Режим, найденный для каприловой кислоты, не является оптимальным для валериановой, так как температура кипения валериановой кислоты со-

ставляет 186°C ($t_{\text{кип}}$ капроновой кислоты – 237°C), кроме того она характеризуется более высокой реакционной способностью.

Выбор температурного режима этерификации ПЭ валериановой кислотой проводили по тому же алгоритму, что и каприловой кислоты. Было проверено 2 режима проведения реакции (рисунок 3).



Режим	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Продолжительность, ч	Степень конверсии кислоты, %
1	140;160;175	2,3,5	91
2	160;185;210	2;5;3	98

Рисунок 3 – Изменение массовой доли непрореагировавшей валериановой кислоты в разных температурных режимах этерификации ПЭ

Максимальное значение степени конверсии кислоты - 98% получено во втором режиме. Из данных графика (режим 2) следует, что реакция практически заканчивается через 5 ч. после начала опыта и высокая степень конверсии валериановой кислоты может быть достигнуто при проведении реакции последовательно в течение 2 ч. при 160°C и 3 ч. при 185°C .

На основании полученных результатов для этерификации ПЭ смесью валериановой и каприловой кислот, был выбран следующей режим подъема температуры: 2 ч. – при 160°C ; 5 ч. – при 185°C ; 3 ч – при 210°C . Степень конверсии ПЭ в этом случае составляла около 98 %.

Определение оптимального избытка кислот. В отечественном промышленном процессе этерификацию пентаэритрита проводили в присутствии (5-15) %-го избытка монокислот. Значительное увеличение избытка кислот было не желательным, так как непрореагировавшие кислоты безвозвратно терялись в виде мыл вместе с не утилизируемыми стоками. В термическом процессе этерификации непрореагировавшие кислоты могут быть возвращены в реакцию.

Выбор оптимального избытка кислот проводили на модельной реакции этерификации пентаэритрита каприловой кислотой при ступенчатом повышении температуры в выбранном режиме. Избыток кислоты варьировали в пределах от 0 до 40 % от стехиометрического. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Согласно полученным данным, увеличение избытка кислоты свыше 20 % является не целесообразным

Таблица 1 - Степень конверсии каприловой кислоты в зависимости от ее избытка в реакционной смеси

Избыток кислоты, %, от стехиометрического	-	10	20	40
Степень конверсии кислоты, %	85	92	98	98

Удаление избытка карбоновых кислот из готового продукта. Предварительно очистку синтезированных эфиров от непрореагировавших кислот производили путём отгонки кислот под вакуумом при остаточном давлении 1.333- 1.066 кПа при температуре от (160-180) °С. Доочистку проводили адсорбционным способом на анионите АВ-17-8чс до значения кислотного числа смеси соответствующего нормативным документам (0,5 мг КОН / г). Выход очищенного эфира составил 97%.

Сравнение физико-химических характеристик пентаэритритового эфира смеси монокарбоновых кислот C₅-C₁₀, полученного традиционным способом и в выбранных условиях. Соотношение кислот в смеси было выбрано по данным исследования импортных образцов сложноэфирных масел.

Синтез проводили термическим способом, предложенным выше, и классическим способом с азеотропной отгонкой реакционной воды ксилолом и использованием в качестве катализатора NaHSO₄.

Гидроксильные числа выделенных и очищенных эфиров, полученных разными методами, составляли около 30 мг КОН/ г. Физико-химические показатели также оказались идентичными (таблица 2), на основании чего сделано заключение, что синтезированные эфиры имеют близкую структуру по составу и соотношению ацильных групп.

Таблица 2 – Сравнение физико-химических характеристик сложных эфиров ПЭ, полученных разными способами

Способ получения эфиров ПЭ	Вязкость кинематическая, мм ² / с при температуре, С°.			Индекс вязкости	Температура застывания, С°
	40	100	-40		
Классический	21,95	4,62	8000	136	-55
Термический	22,60	4,89	8014	136	-55

В 6-ой главе рассмотрены пути оптимизация кислотного состава сложных эфиров пентаэритрита. Ввиду того, что в России отсутствует производство фракции синтетических жирных кислот C₅-C₉, необходимое для получения авиационных базовых эфирных масел 2-ого поколения, возникла необходимость создания композиции смеси кислот, позволяющей синтезировать пентаэритритовый эфир со свойствами, соответствующими требованиям международных стандартов, близкими к свойствам «Эфира -2» (таблица 3).

Известные композиции кислот содержат 50-70 % дорогих и труднодоступных кислот C_7 и C_9 . Состав и соотношение кислот основаны на эмпирических данных и колеблются в широких пределах

Таблица 3- Требования к базовому маслу «Эфир-2», согласно ТУ – 301-04-010-92

Показатель	Значение показателя	
Вязкость кинематическая, мм ² /с, при температуре, °С	+ 100, не менее	4,85
	– 40, не более	10600
	– 30, не более	3000
Температура застывания, °С, не выше	– 60	
Кислотное число, мг КОН / г, не более	0,5	
Индекс вязкости* (И.В.)	Не нормируется	

*-Значение И.В. в данном ТУ не нормируется, но определение его является обязательным. В более ранних изданиях НТД И.В. должен был быть не менее 135

Для нахождения оптимального состава смеси кислот с минимальным содержанием кислоты C_7 при исключении кислоты C_9 , был привлечен метод математического моделирования эксперимента.

Для построения статистической модели был использован метод, предложенный американским экономистом Брандоном, с помощью которого находят уравнения множественной нелинейной регрессии по статистическим данным. Начальные данные состоят из любого числа входных характеристик и одной выходной. Входными характеристиками являются значения факторов имеющих непосредственное влияние на выходную характеристику. Данный способ позволяет определить, какие факторы непосредственно влияют на выходную характеристику, но при этом необходимо иметь некоторые статистические данные, подтвержденные практикой, а также значения, полученные на выходе при этих значениях факторов.

В данной работе в качестве входных действующих факторов были выбраны концентрации индивидуальных жирных кислот C_5 - C_{10} . В качестве выходных характеристик выбраны: кинематическая вязкость при температуре 40, 100 и минус 40°С и температура застывания. Основную область факторов и интервал варьирования выбирали исходя из поставленной задачи и по данным публикаций, приведенных в аналитическом обзоре, таким образом, чтобы средняя молекулярная масса кислот составляла около 130.

В соответствии с предложенной матрицей плана была поставлена предварительная серия опытов по синтезу сложных эфиров ПЭ.

Полученные уравнения множественной нелинейной регрессии и предварительные результаты были использованы в расчетах нахождения обобщенной функции желательности D по методу Харрингтона с помощью электронных таблиц EXCEL. Обобщенная функция желательности определялась по формуле $D = \sqrt[k]{d_1 \cdot d_2 \cdot \dots \cdot d_k}$, где d_1, d_2, d_k — частные функции желательности, рассчитанные с помощью уравнений нелинейной регрессии, где значение $d=0$ (или $D=0$) соответствует абсолютно неприемлемому значению критерия, а $d=1$ ($D=1$) - самому лучшему значению. Состав смеси кислот в опытах, в которых обобщенная функция желательности приближалась к 1, использовали для составления следующей матрицы.

Состав смеси кислот, рассчитанный с помощью методов Брандона и Харрингтона а также экспериментально найденные свойства синтезированных эфиров ПЭ приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Состав смеси нормальных алифатических кислот, рассчитанной по методам Брандона и Харрингтона, и экспериментальные физико – химические свойства полученных пентаэритритовых эфиров

Опыт	Состав смеси кислот, % (по массе)					Вязкость, мм ² /с, при температуре, °С		И.В.	Т _{заст.} °С
	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₁₀	+100	-40		
1	12,0	25,0	30,0	25,9	8,1	4,70	8700	132	-47
2	15,0	28,0	25,0	23,3	8,4	4,89	8200	133	-52
3	11,3	28,0	24,0	31,6	5,0	4,62	8000	136	-55
4	11,3	28,0	24,0	31,6	5,0	4,89	8014	136	-55

Свойства синтезированных эфиров приближались к заданным основным требованиям, но имели сравнительно высокую температуру застывания. Кроме того длительное выдерживание при температуре минус 40°С приводило к резкому увеличению вязкости, что, по-видимому, обусловлено структурированием жидкости за счет межмолекулярного взаимодействия соединений с длинными радикалами нормального строения.

Для предотвращения этого явления доля кислот нормального строения с нечетным числом атомов углерода в составе смеси была увеличена с 35-40% до примерно 60 % и в смесь введена кислота изостроения (изовалериановая). Предполагалось, что внесенные изменения за счет увеличения степени асимметрии молекул приведут к снижению температуры застывания.

Свойства эфиров, синтезированных с учетом предлагаемых изменений в составе и соотношении кислот, приведены в таблице 5. Синтезированные

соединения характеризовались существенно более низкой температурой застывания и стабильной низкотемпературной вязкостью. Однако вязкость при 100^oC эфиров, с низкой температурой застывания, оказалось на пределе допустимых значений или ниже их.

При этерификации ПЭ смесью, состоящей из 5-ти карбоновых кислот, возможно образование 70 несимметричных сложных эфиров, отличающихся по физико-химическим показателям. Свойства этой смеси нельзя вывести исходя из свойств смеси эфиров ПЭ и соответствующих кислот.

Таблица 5 – Зависимость свойств сложных эфиров ПЭ от соотношения кислотных компонентов

Опыт	Средняя молекулярная масса кислоты	Массовая доля кислоты в смеси кислот, %					Вязкость, мм ² /с, при температуре, ^o C			И.В	T _{заст.} , ^o C
		i- C ₅	n- C ₅	n- C ₇	n- C ₈	n- C ₁₀	+100	+40	-40		
1	125,2	5	25	40	20	10	5,18	25,18	8926	141	-57
2	124,2	8	25	37	20	10	4,86	23,70	8321	132	<-60
3	122,0	10	30	30	20	10	4,83	22,84	7816	140	-62
4	124,5	5	30	30	23	12	5,03	21,63	8313	159	-59
5	122,6	13	25	32	20	10	4,85	23,95	8952	129	-59
6	122,6	10	28	32	20	10	4,86	23,49	7626	140	-59
7	123,2	10	28	30	20	12	4,84	23,46	8129	134	-60

В настоящей работе предложена гипотетическая модель несимметричного эфира, полученного этерификацией ПЭ смесью произвольного числа кислот с целью определения возможности прогнозирования низкотемпературных характеристик. Для построения модели был рассчитан вклад числа углеродных атомов каждой кислоты (a_i) в усредненную молекулу эфира по формуле:

$$a_i = m_i \cdot n_i,$$

где m_i - мольная доля кислоты в исходной смеси кислот;

n_i - число атомов углерода в данной кислоте

Сумма вкладов всех кислот ($\sum a_i$) дает среднее число углеродных атомов смеси кислот, использованных для этерификации. Относительный вклад числа углеродных атомов данной кислоты оценивали по отношению a_i к $\sum a_i$, %.

Графики зависимости вязкости при -40^oC от вклада изовалериановой кислоты (рисунок 4), и вклада суммы нечетных кислот нормального строения (валериановой и энантовой) (рисунок 5) имеют экстремальный характер. Минимальное значение вязкости при -40^oC достигается при содержании изовалериановой кислоты (8-10) % и суммы нечетных кислот (58-60) %.

Графики зависимости температуры застывания от «вклада» изовалериановой кислоты и суммы нечетных кислот нормального строения, приведенные на рисунках 6 и 7, также имеют экстремальный характер.

Минимальная температура застывания эфиров ПЭ достигнута при таком же «вкладе» изовалериановой кислоты и «вкладе» суммы нечетных кислот, что и минимальная низкотемпературная вязкость.

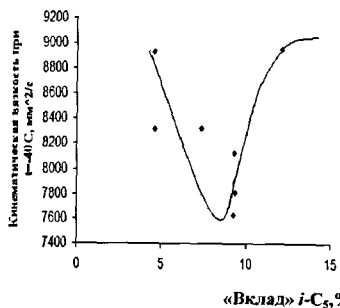


Рисунок 4 - Зависимость вязкости эфиров ПЭ при -40°C от «вклада» числа углеродных атомов изовалериановой кислоты

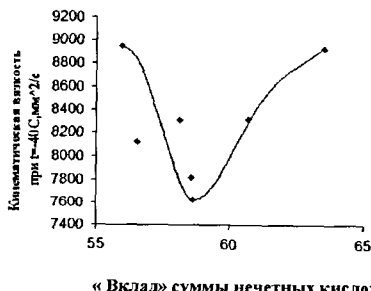


Рисунок 5 - Зависимость вязкости эфиров ПЭ при -40°C от суммарного «вклада» числа углеродных атомов нормальной валериановой и энантовой (нечетных) кислот

Суммарный «вклад» нечетных кислот C₅-C₇

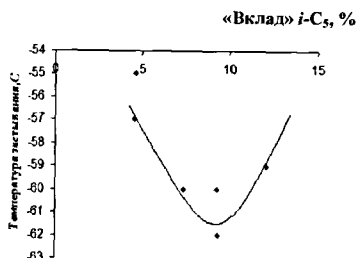


Рисунок 6 - Зависимость температуры застывания эфиров ПЭ от «вклада» числа углеродных атомов изовалериановой кислоты

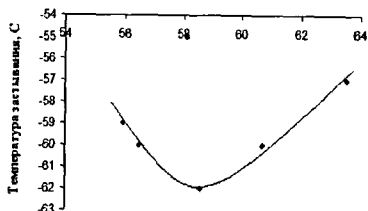


Рисунок 7 - Зависимость температуры застывания эфиров ПЭ от суммарного «вклада» числа атомов нечетных кислот C₅ и C₇

Найденный эффект, по-видимому, обусловлен оптимальной степенью асимметрии молекулы эфира и подтверждает правомерность использования гипо-

тетической модели для прогнозирования свойств несимметричных эфиров ПЭ.

Многоцелевая оптимизация по уточненным данным. На основании предварительных опытов и установленных зависимостей для следующей стадии оптимизации выбраны следующие переменные (концентрации кислот, % по массе), и интервалы их варьирования: изовалериановой – (8 ± 2) , *n*-валериановой – (25 ± 2) , энантовой – (30 ± 5) , каприловой – (22 ± 2) , каприновой – (10 ± 2) .

С помощью многоцелевой оптимизации эксперимента, по методу Брандона и целевой оптимизации по методу Харрингтона рассчитаны соотношения кислот (таблица 6) для получения сложного эфира с заданными свойствами.

Таблица 6 – Состав смеси кислот для этерификации ПЭ (расчет по методу Брандона и Харрингтона)

Опыт	Массовая доля кислоты в смеси кислот, %				
	<i>i</i> -C ₅	<i>n</i> -C ₅	<i>n</i> -C ₇	<i>n</i> -C ₈	<i>n</i> -C ₁₀
А	6,5	25,0	37,0	20,0	11,5
Б	10,0	23,0	35,0	22,0	10,0

Свойства синтезированных эфиров, рассчитанные по уравнениям Брандона и методу Харрингтона, соответствуют экспериментальным результатам (таблица 7).

Таблица 7 – Экспериментальные и рассчитанные с помощью методов Брандона и Харрингтона физико-химические показатели сложных эфиров ПЭ

Опыт	Физико-химические показатели							
	По Брандону-Харрингтону				Экспериментальные данные			
	Тзаст.	V ₊₁₀₀	V ₊₄₀	V ₋₄₀	Тзаст.	V ₊₁₀₀	V ₊₄₀	V ₋₄₀
А	-59	4,91	23,81	8553	< -60	4,92	24,08	7400
Б	-58	4,85	23,55	7767	< -60	5,00	24,39	7140

В результате проведенного исследования предложены два взаимно дополняющих метода, позволяющие, на основании ограниченного количества предварительных опытов, выбрать соотношение карбоновых кислот и рассчитать физико-химические показатели сложных эфиров пентаэритрита, полученных на их основе.

Эксплуатационные свойства синтезированных эфиров. Трибологические характеристики синтезированного эфира в сравнении с импортным об-

разом, полученные на стандартной четырёхшариковой машине трения приведены в таблице 8.

Синтезированный эфир уступает импортному только по нагрузке сваривания, однако, после добавления штатного пакета присадок смазочные свойства полученного масла на основе синтезированного продукта превышают свойства импортного масла.

Термоокислительную стабильность синтезированного эфира с указанными присадками оценивали согласно нормативному документу на сложноэфирное масло Б-3В в сравнении с промышленным образцом масла Б-3В на базе импортного пентаэритритового эфира с теми же присадками (таблица 9).

Таблица 8 – Трибологические свойства смеси синтезированных эфиров¹

Масло		Индекс задира (расчетный)	Р _{свар.}	Р _{крит.}	Диаметр пятна износа, мм
			Н	Н	
Без присадок	Синтезированный эфир	28	1235	549	0,43
	Импортный	28	1381	549	0,41
С присадками ²	Синтезированный эфир	45	2607	872	0,48
	Импортный	46	2452	872	0,48

Примечания:

- 1 Испытанию подвергалась смесь эфиров (А) и (Б), характеристика которых представлены в таблицах 6 и 7.
- 2 Параоксидифениламин (ПОДА) – 0,5 % (по массе) и Меркаптобензотиазол (каптакс) – 1,5 % (по массе)

Как следует из приведенных данных, опытное масло на основе сложных эфиров ПЭ, синтезированных в настоящей работе, не уступает импортному образцу и соответствует требованиям отечественного нормативного документа на широко применяемое авиационное масло для ГТД Б-3В.

В 7-ой главе представлены результаты синтеза и исследования несимметричных и смешанных сложных эфиров ПЭ и ди-триметилпропана (ди-ТМП).

Смеси несимметричных сложных эфиров ди-ТМП и ПЭ. Синтезированные в работе эфиры ди-ТМП и монокарбоновых кислот С₅ и С₆, а также смеси кислот в мольном соотношении 1:1 характеризовались низкой температурой застывания и высоким индексом вязкости.

Таблица 9 – Термоокислительная стабильность компаундированных смазочных масел на основе сложных эфиров ПЭ.

Базовое масло	Кислотное число после окисления, мг КОН/г	Вязкость кинематическая после окисления, мм ² /с, при 100 ⁰ С	Вязкость кинематическая после окисления, мм ² /с, при -40 ⁰ С	Коррозия, мг/см ²		
				Алюминий	Сталь	Медь
Синтезированный эфир	0,40	5,34	11904	Отс.	Отс.	3,4
Импортный пентаэритритовый эфир	0,46	5,45	9688	Отс.	Отс.	4,1
Требования НТД на масло Б-3В	0,70-3,00	н/б 6,00	н/б 20000	н/н	н/н	н/б 6,0

Однако ни один из эфиров не удовлетворял требованиям к базовому маслу «Эфир -2» из-за высокой вязкости во всем температурном диапазоне, особенно, при низкой температуре (таблица 10).

Таблица 10 – Свойства несимметричных сложных эфиров ПЭ и ди-ТМП и кислот C₅:C₆ (1:1, моль) и их смеси

Соотношение сложных эфиров ПЭ : ди-ТМП (масс.)	Физико-химическая характеристика смеси эфиров				
	Кинематическая вязкость, мм ² /с, при температуре ⁰ С			И.В.	Т _{заст.} ⁰ С
	+100 ⁰ С	+40 ⁰ С	-40 ⁰ С		
1:0	4,05	18,32	4942,9	121	<-60
1:1	4,99	25,04	7151,6	127	<-60
0:1	6,19	34,30	20843,4	130	<-60

Сложные эфиры ПЭ и тех же кислот также имеют низкую температуру застывания, но в противоположность сложным эфирам ди-ТМП характеризуются очень низким значением вязкости при минус 40⁰С. Учитывая взаимно дополняющие свойства, получена смесь несимметричных эфиров ПЭ и ди-ТМП (1:1 по массе), удовлетворяющая требованиям к базовому маслу по основным показателям за исключением индекса вязкости.

Для повышения И.В. в смеси кислот для этерификации доля кислоты C_6 была увеличена до мольного соотношения кислот $C_5:C_6$, равного 1:3. Смешение синтезированных эфиров ПЭ и ди-ТМП в разных соотношениях показало, что вязкость смеси в изученном интервале температур подчиняется уравнениям Виноградова и Бингхема-Гаррисона. Смеси сложных эфиров ПЭ и ди-ТМП в массовом соотношении 1:1 и 1:2 соответствовали всем требованиям предъявляемым к базовому авиационному маслу 2-го поколения.

Смешанные несимметричные эфиры ПЭ и ди-ТМП. Недостатком продукта, полученного в две стадии (путем смешения эфиров) является возможное изменение свойств масла в период эксплуатации при повышенной температуре за счет переэтерификации.

С целью повышения стабильности масла проведено исследование по получению смешанных несимметричных эфиров в одну стадию. Свойства полученного продукта отличались от свойств смеси несимметричных эфиров эфиров более высокой вязкостью, особенно при отрицательной температуре. Отличие, по-видимому, обусловлены более высокой реакционной способностью ди-ТМП по сравнению с ПЭ, как следствие, разным составом смеси продуктов.

Для получения продукта с заданными свойствами проведена серия одностадийных опытов с варьированием массового соотношения пентаэритрита и ди-ТМП вблизи соотношения, найденного в одностадийном процессе. Показано, что изменение вязкости смешанных несимметричных эфиров в зависимости от соотношения полиолов в реакционной смеси в отличие вязкости смеси несимметричных эфиров не подчиняется уравнениям Виноградова и Бингхема-Гаррисона.

Этерификацией смеси ПЭ : ди-ТМП, содержащей 47-53 % (по массе) ПЭ, смесью монокарбоновых кислот C_5 и C_6 в мольном соотношении 1 : 3 получен продукт удовлетворяющий предъявляемым требованиям по физико-химическим свойствам.

Эксплуатационные свойства несимметричных смешанных эфиров ПЭ и ди-ТМП. Трибологические характеристики несимметричных смешанных эфиров ПЭ и ди-ТМП, полученные на четырехшариковой машине трения в стандартных условиях, приведены в таблице 11.

По смазочным свойствам синтезированный эфир несколько уступает импортному продукту. После добавления присадок свойства масел идентичны (таблица 12).

При испытании термоокислительной стабильности товарных масел с присадками, полученных на основе синтезированного и импортного эфиров, получены практически одинаковые результаты. Оба масла соответствуют требованиям ТУ на масло Б-3В.

Таблица 11 – Трибологические характеристики несимметричных смешанных эфиров ПЭ и ди-ТМП

Масло	Индекс задира	Нагрузка сваривания, $R_{св.}$, Н.	Критическая нагрузка, $R_{крит.}$, Н.	Диаметр пятна износа, мм.
Синтезированный «смешанный эфир»	29	1236	490	0,48
Импортный «Эфир-2»	28	1383	549	0,41

Таблица 12 – Трибологические характеристики товарного масла¹ на основе несимметричных смешанных эфиров ПЭ и ди-ТМП

Масло с присадками на основе	Индекс задира	Нагрузка сваривания, $R_{св.}$, Н.	Критическая нагрузка, $R_{крит.}$, Н.	Диаметр пятна износа, мм.
Синтезированный «смешанный эфир»	47	2609	873	0.46
Импортный «Эфир-2»	45	2452	873	0,47

Примечание: Состав присадок аналогичен таблице 8.

Таким образом, синтезированные смешанные эфиры ПЭ и ди-ТМП и низших монокарбоновых кислот C_3 и C_6 соответствуют требованиям к авиационным маслам 2-ого поколения для газотурбинных двигателей по важнейшим физико-химическим и эксплуатационным свойствам.

Выводы

- 1 Разработаны технологические основы процесса этерификации неопентилполиолов, отличающегося тем, что процесс осуществляется в термическом режиме при ступенчатом повышении температуры, возврате в реактор отгоняющихся кислот, удалении основной части избытка кислоты вакуумной перегонкой и доочистке этерификата на анионите АВ-17-8 мс;
- 2 На модельных системах (пентаэритрит и индивидуальные монокарбоновые кислоты) выбраны оптимальные условия термической этерификации:
 - эффективное удаление реакционной воды путем подачи азота над реакционной смесью при интенсивном перемешивании;
 - ступенчатое повышение температуры при проведении процесса в следующем режиме: 2 ч. при 160°C , 5ч. при 185°C , 3 ч. при 210°C ;
 - 20%-ный избыток кислот;
 - удаление основной части избыточных кислот вакуумной перегонкой;

- адсорбционная доочистка этерификата на анионите АВ-17-8 час при 75°С в течение 4 ч;

В выбранных условиях степень конверсии кислот достигает 98. Выход готового продукта составляет 97%.

3 По сравнению с ранее существовавшим промышленным гомогенно-каталитическим процессом предложенная технология имеет следующие преимущества: продолжительность этерификации сокращена с 24 ч. до 10 ч., потери целевого продукта при очистке снижены с 25% до 3%, избыток кислот может быть рециркулирован, гидроксильное число конечного продукта понижено с 40-50 до 30 мг КОН/ г.

4 Показано, что при этерификации пентаэритрита смесью алифатических монокарбоновых кислот, содержащей более 40% кислот с четным числом атомов углерода, образуется эфир, характеризующийся нестабильной вязкостью при -40 °С.

5 Предложен метод построения гипотетической модели молекулы сложного эфира пентаэритрита, основанный на оценке «вкладов» в структуру молекулы количества углеродных атомов различных ацильных групп, адекватно отражающей низкотемпературные свойства смеси несимметричных эфиров. Найдено, что оптимальный «вклад» суммы кислот нормального строения с нечетным числом атомов углерода (C₅ и C₇) составляет 58-62%, изовалериановой кислоты – 7-9 %.

6 На основании многоцелевой оптимизации с помощью программы, основанной на методах Брандона и Харрингтона, а также с использованием метода оценки «вклада» кислот найден состав и соотношение монокарбоновых кислот для синтеза пентаэритритового эфира, по физико-химическим и эксплуатационным свойствам соответствующего требованиям, предъявляемым к базовым авиационным маслам 2 поколения, % по массе: *n*-C₅ - 25±2, *n*- C₇ - 30±5, *n*- C₈ - 22 ±2, *n*-C₁₀ - 10 ± 2, *изо*-C₅ - 8 ± 2.

7 В результате проведенного исследования и оптимизации доля труднодоступной монокарбоновой кислоты C₇ в реакционной смеси снижена до 35% против 50-70% в известных составах, кислота C₉ исключена из смеси кислот.

8 Впервые синтезированы и охарактеризованы несимметричные смешанные сложные эфиры пентаэритрита и дитриметилпропана и смеси доступных монокарбоновых кислот C₅ и C₆, удовлетворяющие требованиям НД к базовым авиационным маслам 2-ого поколения.

Публикации:

- 1 Синтез сложных эфиров пентаэритрита и низших карбоновых кислот как сырья для получения сложноэфирных масел / З.В. Мамарасулова, В.В. Громова, В.М. Потехин, С.Н. Григорьев // V Международный форум «ТЭК России: Региональные аспекты» СПб, 4-7 апреля 2005 г: Сб. тр. – СПб, 2005. – С.258.

- 2 Мамарасулова, З.В. Синтетические моторные и авиационные масла. Современное состояние и тенденции развития / З.В. Мамарасулова, В.В. Громова // Химическая промышленность. – 2006. – Т. 83, № 5. – С. 251-258.
- 3 Мамарасулова, З.В. Кислотный состав сложных эфиров пентаэритрита, применяемых в качестве современных синтетических смазочных масел / З.В. Мамарасулова, В.В. Громова // Перспективы развития химической переработки горючих ископаемых: Материалы конф. 12-15 сент. 2006 г. – СПб: Химиздат, 2006. – С. 68.
- 4 Мамарасулова, З.В. Этерификация пентаэритрита на гетерогенных катализаторах / З.В. Мамарасулова, В.В. Громова // Перспективы развития химической переработки горючих ископаемых: Материалы конф. 12-15 сент. 2006 г. – СПб: Химиздат, 2006. – С. 149.
- 5 Мамарасулова, З.В. Влияние *n*-оксидифенилдамина и борсодержащих эфиров пентаэритрита на свойства сложноэфирного масла / З.В. Мамарасулова, В.В. Громова // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т.81, № 2. – С. 345-347
- 6 Пат. 2361904 РФ. МПК С 10М 105 / 38 Основа синтетического смазочного масла / З.В. Мамарасулова, В.В. Громова; СПб ГТИ (ТУ). Оpubл. Б.И. № 20 от 20.07.2009
- 7 Пат.2434935 РФ .МПК с 10М105/38 Способ получения основы синтетического смазочного масла / Громова В.В, Мамарасулова З.В., Братчиков К.Д.; ЗАО « Завод имени Шаумяна». Оpubл. Б.И. № 33 от 27.11.2011.

Отпечатано с оригинал-макета. Формат 60x90^{1/16}
Объем 1,00 п.л. Тираж 80 экз. Зак. №82

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)»

190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
Типография издательства СПбГТИ(ТУ), тел. 49-49-365