Мамарасулова, Зухра Владимировна. Разработка технологических основ процесса термической этерификации неопентилполиолов и оптимизация структуры сложных эфиров как базовых авиационных масел : диссертация ... кандидата технических наук : 05.17.04 / Мамарасулова Зухра Владимировна; [Место защиты: С.-Петерб. гос. технол. ин-т].- Санкт-Петербург, 2012.- 128 с.: ил. РГБ ОД, 61 12-5/2902

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧЕРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

На правах рукописи

C:\Users\Pavel\AppData\Local\Temp\Rar$DIa0.410\media\image1.jpeg

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

ДИССЕРТАЦИЯ

**О** р

**(N Р**

**О**

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

2012

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 6

ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР 11

1. Сложные эфиры карбоновых кислот как смазочные масла 11
2. Характеристика и ассортимент отечественных авиационных масел 13
3. Зависимость свойств сложных эфиров неопентилполиолов от

строения 19

1. Строение алкильной части молекулы сложного эфира 20
2. Размер и строение ацильной группы 21
3. Асимметрия структуры сложного эфира 24
4. Влияние простой эфирной связи в молекуле неопентилпо- лиола 29
5. Использование математических методов планирования экспери­мента для разработки состава смеси кислот для получения несим­метричных эфиров пентаэритрита с заданными свойства­ми 33
6. Технология получения сложных эфиров неопентилполиолов 35
7. Катализаторы этерификации 35
8. Термическая этерификация 38
9. Промышленный процесс производства сложных эфиров пентаэритрита, реализованный в СССР 39
10. Способы выделения и очистки эфира-сырца 41
11. Химические методы 41
12. Адсорбционная очистка 43

ГЛАВА 2 ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ И КАТАЛИЗА­ТОРОВ 46

ГЛАВА 3 МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ВЫДЕЛЕНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ НЕ- ОПЕНТИЛПОЛИЛОВ 50

1. Синтез сложных эфиров неопентилполиолов в реакторе периоди­ческого типа 50
2. Отгонка избытка кислот под вакуумом 51
3. Выделение и анализ карбоновых кислот, входящих в состав товар­ных пентаэритритовых эфиров 51
4. Очистка синтезированных эфиров с помощью анионита 52

ГЛАВА 4 МЕТОДЫ АНАЛИЗА И ИСПЫТАНИЙ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ 53

* 1. Определения кислотного числа 53
  2. Определение гидроксильного числа 53
  3. Определение кинематической вязкости 53
  4. Расчет индекса вязкости 53
  5. Метод определения температуры застывания 53
  6. Испытание на четырёхшариковой машине трения 54
  7. Определение термоокислительной стабильности 54
  8. Метод хромато-масс-спектрометрии 54

ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ ЭТЕРИФИКАЦИИ НЕОПЕНТИЛПОЛИОЛОВ 55

1. Этерификация пентаэритрита на гетерогенных катализаторах 55
2. Термическая этерификация пентаэритрита 58
3. Выбор температурного режима этерификации 58
4. Определение оптимального избытка карбоновых кислот..62
5. Удаление избытка карбоновых кислот из готового продукта 64
6. Сравнение физико-химических характеристик пентаэрит- ритового эфира смеси монокарбоновых кислот С5-С10, полученно­го традиционным способом, и в выбранных условиях 64

ГЛАВА 6 ОПТИМИЗАЦИЯ КИСЛОТНОГО СОСТАВА СЛОЖНЫХ ЭФИ­РОВ ПЕНТАЭРИТРИТА 67

1. Состав кислот, использованных для синтеза товарных импортных пентаэритритовых эфиров различными фирмами - производителями..67
2. Зависимость свойств сложных эфиров пентаэритрита от соотноше­ния кислотных компонентов (предварительные опыты) 68
3. Многоцелевая оптимизация эксперимента по предварительным дан­ным 71
4. Влияние кислот с нечетным числом атомов углерода и изостроения на свойства сложных эфиров пентаэритрита 73
5. Зависимость свойств сложных эфиров пентаэритрита от их молеку­лярной массы и вклада углеродных атомов отдельных ки­слот 74
6. Многоцелевая оптимизация эксперимента по уточненным дан­ным 82
7. Эксплуатационные свойства синтезированных эфиров 85

ГЛАВА 7 СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ СЛОЖНЫХ ЭФИ­РОВ ПЕНТАЭРИТРИТА И ДИТРИМЕТИЛОЛПРОПАНА 89

* 1. Сложные эфиры дитриметилолпропана и индивидуальных карбоно­вых кислот 90
  2. Смеси несимметричных сложных эфиров дитриметилолпропана и пентаэритрита 91
  3. Расчет значений вязкости смеси неопентилполиоловых эфи­ров 94
  4. Смешанные несимметричные эфиры пентаэритрита и дитриметилол­пропана 97
  5. Эксплуатационные свойства несимметричных смешанных эфиров

пентаэритрита и дитриметилолпропана 98

[ВЫВОДЫ 102](#bookmark1)

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 105

ПРИЛОЖЕНИЕ А Масс-спектры исходных карбоновых кислот 113

ПРИЛОЖЕНИЕ Б Основные характеристики плана эксперимента 117

ПРИЛОЖЕНИЕ В Оптимизация кислотного состава и нахождение функции

желательности 121

ПРИЛОЖЕНИЕ Г Пример расчета «вклада» углеродных атомов в молекулу

сложного эфира пентаэритрита 126

ПРИЛОЖЕНИЕ Д Данные по воспроизводимости полученных результатов при синтезе смешанных эфиров ПЭ и дитриметилолпропана, полученных в одну стадию 127

ВВЕДЕНИЕ

Сложные эфиры карбоновых кислот являются в настоящее время од­ним из наиболее распространенных типов синтетических смазочных масел. Сложноэфирные масла превосходят нефтяные по таким важнейшим показа­телям как вязкостно-температурные и низкотемпературные свойства, испа­ряемость, смазочные характеристики и ряд других. Высокое качество слож­ноэфирных смазочных материалов послужило основой их применения в ка­честве базовых авиационных и редукторных масел, а также в качестве базо­вой жидкости для создания универсальных и всесезонных моторных масел для наземной техники. Сложные эфиры карбоновых кислот нашли широкое применение и в других отраслях народного хозяйства. Их используют как пластификаторы при производстве пластмасс, в качестве мономеров, раство­рителей и гидрожидкостей.

В начальный период развития реактивной авиации в качестве основы синтетических масел наиболее широко использовали, так называемые, диэфир- ные масла или масла 1-го поколения. Они представляли собой сложные эфиры алифатических двухосновных кислот и одноатомных спиртов. Диэфирные масла имеют высокий индекс вязкости (до 160) и работоспособны в интервале температур от минус 60°С до +175°С. Наибольшее применение в нашей стране нашел диизооктиловый эфир себациновой кислоты (ДОС). На его основе с введением присадок разной природы в 70-80-е годы 20 в. были созданы масла ВНИИ НП-1ф, ВНИИ НП 50-1 и 36/1-КУА для турбореактивных двигателей объектов гражданской и военной авиации.

Высокая теплонапряженность современных авиационных газотурбин­ных двигателей (ГТД) и постоянный рост температуры воздуха и газа по тракту двигателя, сопровождающие разработку новых и модернизацию существующих ГТД, развитие сверхзвуковой авиации потребовали применения смазочных масел, обладающих более высокими эксплуатационными свойствами. Масла в современных авиационных ГТД работают при различных режимах трения, высоких температурах, нагрузках, скоростях перемещения трущихся деталей, в контакте с различными конструкционными материалами, в условиях высокой аэрации. Они должны обладать 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.

В качестве основы масел 2-го поколения для самолетов, летающих с двукратным превышением скорости звука, оказались пригодными сложные эфиры многоатомных неопентиловых спиртов. За последние почти 50 лет синтезировано и изучено огромное количество сложных эфиров неопентилпо- лиолов и монокарбоновых кислот, как возможной основы синтетических масел для ГТД. Среди спиртовых компонентов наибольшее значение получили три- метилолэтан, триметилолпропан и пентаэритрит. В значительно меньшей сте­пени изучены сложные эфиры димерных неопентилполиолов таких, как дит- риметилолпропан и ди-пентаэритрит. Из карбоновых кислот практическое применение получили кислоты нормального строения алифатического ряда.

Наибольшее практическое применение в качестве основы синтетических авиационных масел, как в России, так и во всем мире получили сложные эфиры пентаэритрита и алифатических монокарбоновых кислот. Для этерификации пентаэритрита в России использовали фракцию синтетических жирных кислот (СЖК) С5-С9, получаемую окислением нефтяных парафинов. На этой основе в 70-80- годы 20 в. были разработаны отечественные марки синтетических авиа­ционных масел 2-го поколения Б-ЗВ и ЛЗ-240, отличающиеся композицией присадок. Масла работоспособны в интервале температур от минус 60°С до 200°С и могут кратковременно работать при температуре до 250°С. Они пре­восходят масла первого поколения по смазочным характеристикам, летучести, термостабильности и ряду других показателей.

В связи с прекращением производства СЖК С5-С9 отечественные сложно­эфирные масла на их основе в настоящее время не вырабатывают. Товарные масла получают на импортной основе путем добавления необходимых приса­док.

За рубежом для этерификадии неопентилполиолов используют смеси ин­дивидуальных кислот. Литературные данные 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 (С7) и пеларгоновая (С9) кислоты.

Замечательной чертой сложноэфирных масел является легкость, с кото­рой физические свойства могут меняться путем химической модификации. Возможность существенного варьирования физико-химических характеристик эфиров путем изменения спиртовых или кислотных компонентов представляет большой практический интерес. Однако зависимость свойств эфиров от их строения установлена только для индивидуальных соединений, тогда как ре­ально при синтезе всегда получается смесь несимметричных эфиров неуста­новленного состава. Выявление зависимости физико-химических характери­стик сложных эфиров многоатомных спиртов от состава и соотношения ки­слотных компонентов позволило бы прогнозировать свойства несимметричных эфиров и синтезировать продукты с заданными характеристиками. Важное практическое значение могут иметь исследования смешанных несимметричных сложных эфиров димерных многоатомных спиртов (ди-триметилолпропана, ди­пентаэритрита) со сравнительно доступными низкомолекулярными карбоно­выми кислотами.

Первая и единственная промышленная установка по производству слож­ных эфиров пентаэритрита и синтетических жирных кислот в СССР была построена и пущена в эксплуатацию в 1961 г в Уфе по технологии, разработан­

ной заводом им. Шаумяна. Процесс характеризовался низким выходом целе­вого продукта (около 70 %) и высокой коррозией оборудования, обусловленных использованием сильнокислотных и щелочных реагентов для удаления гомо­генного катализатора и очистки продукта. Процесс этерификации пентаэритри­та вследствие пространственных трудностей и неоптимальной технологии не проходил до конца, вследствие чего синтезированный эфир содержал непрореа­гировавшие гидроксильные группы, снижавшие его термоокислителную ста­бильность. Применяемый для повышения полноты этерификации избыток карбоновых кислот полностью терялся вместе со щелочными стоками.

В связи со сказанным, для преодоления практически полной зависимости страны от импорта современных синтетических авиационных масел необхо­димо, в первую очередь, совершенствование технологии синтеза базовых син­тетических жидкостей, разработанныъх в 60-е годы 20 в., проведение исследо­вательских работ по созданию научного задела по прогнозированию свойств и оптимизации состава новых сложноэфирных масел, и интенсификация работ по организации их промышленного производства.

Из материала обзора следует, что задача управления свойствами слож­ноэфирных масел и совершенствование технологии получения сложных эфи­ров многоатомных спиртов является актуальной. Для решения поставленной задачи необходимо:

1. усовершенствовать технологию синтеза и выделения сложных эфи­ров неопентилполиолов, с целью достижения высокой степени конверсии спирта и минимизации потерь продукта;
2. найти научно обоснованный метод создания композиции карбоно­вых кислот для получения сложных эфиров пентаэритрита с заданными фи­зико-химическими характеристиками;
3. разработать состав базового масла, соответствующего требованиям к авиационным маслам для газотурбинных двигателей, на основе смеси не­симметричных эфиров моно- и ди-неопентилполиолов без использования де-

фицитных и дорогостоящих монокарбоновых кислот С 7 и С9 (энантовой и пеларгоновой).

выводы

1. Разработаны технологические основы процесса этерификации неопентил- полиолов, отличающегося тем, что процесс осуществляется в термическом режиме при ступенчатом повышении температуры, возврате в реактор отго­няющихся кислот, удалении основной части избытка кислот вакуумной пере­гонкой и доочистке этерификата на анионите АВ-17-8 чс;
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°С, 5ч. при 180°С, 3 ч. при 210°С;
* 20%-ный избыток кислот;

удаление основной части избыточных кислот вакуумной перегон­кой;

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

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

1. По сравнению с ранее существовавшим промышленным гомогенно­каталитическим 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 уменьшено с 40-50 до 30 мг КОН/ г.
2. 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.
3. Предложен метод построения гипотетической модели молекулы сложного эфира пентаэритрита путем оценки вкладов в структуру молекулы числа 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 (С5 и С7) составляет 58-62%, изовалериановой кислоты - 7-9
4. 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: н-С5 - 25±2, *н-* С7- 30±5, *н-* Cjt 22 ±2, н-Сю- 10 ±2, *изо-С*5- 8 ± 2 [87]
5. В результате проведенного исследования и оптимизации доля труднодос­тупной монокарбоновой кислоты С7 в реакционной смеси снижена до 35% против 50-70% в известных составах, кислота С9 исключена из смеси кислот.
6. Впервые синтезированы и охарактеризованы несимметричные смешан­ные сложные эфиры пентаэритрита и дитриметилолпропана и смеси дос­тупных монокрбоновых кислот С5 и Сб, удовлетворяющие требованиям НД к базовым авиационным маслам 2-ого поколения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калайтан Е.М. Смазочные масла для реактивных двигателей,- М. :Химия, 1968,-195с.
2. Кламанн Д. Смазки и родственные продукты,- М.: Химия, 1988.-488с.
3. Папок К.К., Виппер А.Б. Применение моторных и реактивных топлив, смазочных масел и присадок // Технология органических веществ. - М.: Итоги науки, 1968. - 57с
4. Белов П.С., Виппер А.Б., Заворотной В.А. Производство и применение моторных масел на синтетической основе: Тематический обзор. Сер. Пе­реработка нефти - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1979.-45с.
5. Получение и применение перспективных сложноэфирных продуктов в ка­честве компонентов смазочных масел и пластификаторов / П.С. Белов,
6. А.Заворотный, А.З.Биккулов, В.Х.Хамаев // Тематический обзор. Сер. Переработка нефти.- ЦНИИТЭнефтехим, 1984.-47с.
7. Фукс И.Г., Лашхи В.Л. Свойства и особенности применение смесей неф­тяных и синтетических масел // Химия и технология топлив и масел.- 1990.-№3-С.16-19
8. Фукс И.Г., Лашхи В.Л., Гар О.Э. Улучшение качества товарных масел смешанном нефтяных и синтетических компонентов // Тематический об­зор. Серия Переработка нефти. -М.:ЦНИИ информ. и техн.- эконом, ис­следований нефтепереработки и нефтехим. промышленности.-1990.-№ 6.-
9. 1-69.
10. Мамарасулова З.В. Громова В.В. Синтетические моторные и авиационные масла. Современное состояние и тенденции развития //Химическая про­мышленность - 2006.-№5.-С.251-258.
11. Производство и применение синтетических и полусинтетических мотор­ных масел за рубежом / М.Г.Арсланов, В.Л. Лашхи., В.В. Чечеткин,Б.Ф. Большаков // Химия и технология топлив и масел. - 1984. - № 4. - С.43-44
12. Pat. 3526596 US, Cl. С 10 n 3/04, 3/18. Lubricants for metalworking opera­tions/ Bernard H. Kress, Lafayette Hill, Donald E. Alexander. September 01, 1970
13. Тиниус К. Пластификаторы / Пер. с нем.- М.: Химия, 1964.-916 с.
14. Шехтер Ю.Н., Крейн С.Э., Тетерина JI.H. Маслорастворимые поверхно­стно-активные вещества .- М.: Химия, 1978,-304с.
15. Ициксон Т.М. Синтез и исследование сложных эфиров триметилолпропа­на в качестве базовых компонентов смазочных масел: Автореф. дисс. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук. / ВНИИ НП -М, 1970. - 28с.
16. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник / Под ред. В.М.Школьникова,- М.: Изд.центр « Техинформ», 1999.- 596 с.
17. Цветков О.Н. Технология полиальфаолефинов масел // Мир нефтепродук- TOB.-2003 ,-№2.-С.24-26.
18. ТУ 38.101295-86. Масло вертолетное Б-ЗВ
19. ТУ 301-04-010-92. Масло вертолетное J13-240
20. Нефтепродукты, допущенные к производству и применению Межведом­ственной комиссией Минпромэнерго РФ по допуску к производству и применению топлив, масел, смазок и спецжидкостей // Мир нефтепродук­тов. - 2008. -№ 3. - С. 36-39
21. 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
22. Масла на основе неопентиловых эфиров /А.В. Виленкин, Г.Т. Новосартов, Т.Н. Крылов, А.Н. Егин // Химия и технология топлив и масел,- 1981.- №8.-С.21 -23
23. ТУ 0253-012-56194358-2002. Эфир 2-основа масел для двигателей
24. Яновский Л.С., Галимов Ф.М., Шевченко И.В. Взаимозаменяемость оте­чественных и зарубежных горюче-смазочных материалов: Учеб. Пособие / Госуд.технолог.ун-т: Казань, 2001.- 69с.
25. Алексеров М.А., Юфит С.С., Кучеров В.Ф. Механизм реакции р- элиминирования // Успехи химии .- 1978.- т.47,№2.-С.235-259
26. Хирано Дзиро, Фудзивара Масахазу. Термическая стабильность эфирных масел // Дзюнкацу. J.Jap.Soc.Lubric.Eng.- 1978,- V.23,№ 1.- Р. 30-34 / РЖХим.-1978.-13П298
27. Blake P.G., Shayden В. F. Термический распад фторированных эфиров. III Эфиры без р- водородных атомов // Int. Chem. Kinet.- 1982- V.14, №7,- Р. 739-747/ РЖХим,-1983-1Б957.
28. Рудковский Д.М., Кецлах М.М., Эппель Ф.А. Многоатомные спирты,- Л.: Химия, 1972-168с.
29. Сложные эфиры а-разветвленных кислот (синтетические смазочные мас­ла) / Л.А. Садовникова, Л.Х. Каган, Л.А. Тишкина, А.Б. Терентьев, В.А. Михеев, Р.С. Щепкина, А.К. Климов, Д.И. Поволоцкий // Нефтехимия. 1976.- Т. 16, № 2,- С.316-321