

## Синтез на комплексни естери на дикарбоксилни киселини с полиакриленгликоли, както и естери на неопентилполиоли с монокарбоксилни киселини

Димитър Павлов, Нина Господинова, Стефан Керев

**Synthesis of complex esters of dicarboxylic acids and polyalkylene glycols as well as esters of neopentylpolyols and monocarboxylic acids:** The paper presents technologies of obtaining complex esters of dicarboxylic acids and polyethylenglycol-200 as well as complex esters of neopentylpolyols and monocarboxylic acids. The obtained esters meet the requirements of ISO 15380/2005 and GOST 13076-86 about motor and hydraulic synthetic oils of ester type.

**Key words:** Complex esters, Synthetic oils, Motor oils, Hydraulic oils, Carboxylic acids.

### ВЪВЕДЕНИЕ

Маслата от естерен тип представляват съществена част от синтетичните масла и намират широко приложение под формата на смазочни продукти с най-разнообразно предназначение за хидравлични, моторни, трансмисионни и компресорни масла. Използват се за смазочно-охлаждащи течности, за присадки към други масла, като маслена основа за пластични смазки, за пластификатори на поливинилхлорид и др. [1,3].

Синтетичните естерни масла притежават отлични свойства като превъзхождат минералните масла по много показатели: смазочна способност, вискозитетно-температурни свойства, нискотемпературни характеристики, ниска изпаряемост, предизвикват по-малко отлагания, по-икономични са и са биоразградими [2,4].

### ИЗЛОЖЕНИЕ

#### 1. Методика за провеждане на синтез на естер от триметилпропан и пеларгонова киселина (неопентилполиол и карбоксилна киселина)

##### 1.1. Реактиви и апаратура

Триметилпропан - „Perstorp“- Швеция; Пентаеритритол – „Perstorp“- Швеция; Пеларгонова (нонанова) киселина – „Sigma Aldrich“- САЩ; Натриев карбонат – «Девня» - България; Толуен – ЕТ «Борон», «Лукойл» - България; 2-етилхексанол – «Лукойл» - България;  $TiCl_4$  - Fluka, Швейцария.

Тетраоктилтитанат (ТОТ) е лабораторна проба, получен чрез реакция между  $TiCl_4$  и 2-етилхексанол, проведена при стайна температура, в среда от азот.

Химичните реакции са провеждани в лабораторни условия в стъклена тригърлена колба с обем  $1\text{ dm}^3$ , използван е обратен хладник и наставка на Дин и Старк. Температурата е следена с термометър с точност  $1^{\circ}\text{C}$ .

##### 1.2. Рецептура

Триметилпропан – 147g с 10% излишък;  
Пеларгонова киселина – 474g;  
Толуен – 50ml в колбата и 50 ml в наставката на Дин и Старк;  
Катализатор ТОТ – 1,8 g и пемза.

##### 1.3. Технология за провеждане на синтеза

В реакционен съд, например тригърлена колба от  $1\text{ dm}^3$ , се поставят дозираните вещества, съгласно горепосочената рецептура. Сместа се нагрява на закрит котлон в инертна атмосфера от азот, на обратен хладник с наставка на Дин и Старк за събиране на образуващата се при реакцията вода. Видимо отделяне на вода започва при температура  $140\div 150^{\circ}\text{C}$ . Стехиометричното количество вода, която трябва да се отдели в резултат на реакцията е 3 mol или 54 ml.

С напредването на процеса температурата се повишава плавно, за да достигне в края на процеса до 210<sup>0</sup>С. Желателно е тя да не надвишава тази стойност с цел да се избегне деструкцията на естера. За края на реакцията между триметилпропана и киселината се съди по количеството отделена вода и до достигане на постоянно киселинно число. Обикновено продължителността на процеса е 6÷7 часа.

След като изстине суровият естер за неутрализиране на остатъчните киселини следва промиване с 2%-ен воден разтвор на натриев карбонат. След престояване на продукта в делителна фуния 4÷5 часа долният маслен слой се отделя, след което той се промива с гореща вода в съотношение естер:вода = 2:1 до рН=7 на отпадните води.

Последният етап от процеса включва вакуум-дестилация в инертна среда при максимална температура 195÷200<sup>0</sup>С. Последователно се отделят водата, толуенът и изооктанолът. Процесът продължава 1÷1,5 часа до получаване на бистър естер със светло жълт цвят с желана пламна температура и вискозитет. Полученият комплексен естер се филтрува при 100<sup>0</sup>С.

Получава се естер на пеларгоновата киселина с триметилпропан, пригоден за базови естерни масла. Добив 93-95%.

## **2. Методика за провеждане синтеза на база адипинова или себацинова киселина и полиетиленгликол с молекулна маса 200 или 400**

### **2.1. Реактиви и апаратура**

1,6-хександиова (адипинова) киселина - BP Amoco, Великобритания; 1,10-декандиова (себацинова) киселина - BP Amoco, Великобритания; Полиетиленгликол с молекулна маса 200 или с молекулна маса 400 – „Rokuta S.A.“ - Полша; Етиленгликол – „Лукойл“ - България; 2-етилхексанол - ЗАК, Полша; TiCl<sub>4</sub> (ч.з.а.) - Fluka, Швейцария;

Тетраоктилтитанат е лабораторна проба, получен чрез реакция между TiCl<sub>4</sub> и 2-етилхексанол, проведена при стайна температура, в среда от азот;

TiCl (ч.з.а.) - Veb Jenapharm - Laborchemie Apolda, Германия; TiCl<sub>3</sub> (ч.з.а.) - Aldrich, САЩ; AlCl<sub>3</sub> (ч.з.а.) - Fluka, Швейцария; Толуен - ET "Борон", България.

Химичните реакции са провеждани в лабораторни условия в стъклена тригърлена колба с обем 1 dm<sup>3</sup>, използван е обратен хладник и наставка на Дин и Старк. Температурата е следена с термометър с точност 1<sup>0</sup>С.

По време на синтеза са вземани проби и е определяно киселинното число съгласно БДС 1752:1988.

### **2.2. Рецептатура**

Молното съотношение на изходните продукти е както следва 2:1:2.

Адипинова киселина – 292 g (2 mol);

Полиетиленгликол 200 - 200 g (1 mol);

2-етилхексанол - 286 g, с 10% излишък;

Тетраоктилтитанат (ТОТ) – 1,2 g;

Толуен – 50 ml в колбата и 50 ml в наставката на Дин и Старк.

### **2.3. Технология за провеждане на синтеза**

В реакционен съд, например тригърлена колба от 1 dm<sup>3</sup>, се поставят дозирани вещества – адипинова киселина 292 g, полиетиленгликол-200 200 g, 1,2 g катализатор ТОТ, толуен – 50 ml и пемза. Сместа се нагрява на закрит котлон в инертна атмосфера от азот на обратен хладник с наставка на Дин и Старк за събиране на образувашата се при реакцията вода. Видимо отделяне на вода започва при температура 130-140<sup>0</sup>С. Стехиометричното количество вода, която трябва да се отдели в резултат на реакцията е 2 mol или 36 ml.

С напредването на процеса температурата се повишава плавно до 160-165<sup>0</sup>С. Желателно е тя да не надвишава 165<sup>0</sup>С, с цел да се избегне деструкцията на естера. За края на реакцията между ПЕГ-200 и киселината се съди по количеството отделена вода и до достигане на постоянно киселинно число. Този първи етап на реакцията продължава около 5 часа.

Следва втори етап на процеса естерификация. За целта към продукта в колбата се добавя 286 g 2-етилхексанол, 0,2 g TOT и 10 ml толуен. След завършване на процеса стехиометрично трябва да се отдели 36 ml вода. Началното отделяне на вода започва при 135<sup>0</sup>С. С напредване на процеса температурата плавно се повишава, за да достигне към края на реакцията 200<sup>0</sup>С. Времето, необходимо за пълно завършване на естерификацията и достигане на желаното киселинно число е около 10 часа.

За неутрализиране на остатъчните киселини следва промиване с 2%-ен воден разтвор на натриев карбонат. След престояване на суровия естер в делителната фуния 4+5 часа долният маслен слой се отдекантира, след което той се промива с гореща вода в съотношение естер:вода = 2:1 до достигане на pH = 7 на водния слой.

Последният етап от процеса включва вакуум-дестилация в инертна среда при максимална температура 190-195<sup>0</sup>С. Последователно се отделят водата, толуенът и изооктанолът. Процесът продължава 1,5 +2 часа до получаване на продукт с желана пламна температура или определен вискозитет. Полученият комплексен полиестер се филтрува на горещо при 100<sup>0</sup>С.

Получава се продукт със светложълт цвят, пригоден за базови смазочни естери масла.

По описаната технология беше синтезиран комплексен полиестер на база себацинова киселина и ПЕГ-200 в молно съотношение 2:1 по следната рецептура:

1. Себацинова киселина – 1,5 mol (303 g);
2. ПЕГ-200 – 0,75 mol (145,5 g);
3. Катализатор TOT – 1,2 g;
4. Тoluен – 50 ml;
5. 2-етилхексанол - 274 ml (с 15% излишък);
6. Пемза.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гореизложеното позволява да се направят следните изводи:

1. Предложена е технология за получаване на комплексни естери на база дикарбоксилни киселини с полиалкиленгликоли и изооктилов алкохол.
2. Предложена е технология за получаване на комплексни естери на база неопентилполиоли и монокарбоксилни киселини.

Статията е свързана с изпълнението на научно-изследователски развоен проект "Рецептурни състави за синтетични смазочни масла от естерен тип" от Шеста конкурсна сесия на НИФ: № 6 ИФ-02-28/15.12.2012 с бенефициент "НИПТИАТ" ООД.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Coffin, P.S. et al., The application of synthetic fluids to automotive lubricant development: trends today and tomorrow, J. Synth. Lubr., 1990, 7, № 2, 123-143
- [2] Rizvi, S.Q.A., A comprehensive review of lubricant chemistry, technology, selection and design, ASTM International, Baltimore, 2009
- [3] Rudnick, L.R., Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants: Chemistry and Technology, CRC Press, New York, 2006
- [4] Гундерсон, Р.С., А.В.Харт, Синтетические смазочные материалы и жидкости, Химия, Москва-Ленинград, 1965

**За контакти:**

Доц. д-р Нина Господинова, Катедра РНММЛХТ, Русенски университет "Ангел Кънчев", тел.: 082-888 733, e-mail: ninag@uni-ruse.bg

**Докалдът е рецензиран.**