

STUDYING THE KINETICS OF SYNTHESIS OF TMP ESTERS OF OLEIC ACID WITH A VIEW OF THEIR APPLICATION AS METALWORKING FLUIDS

Assist. Prof. Vasil Kopchev, PhD

Department of Repairing, Reliability, Mechanisms,

Machines, Logistic and Chemical Technologies,

“Angel Kanchev” Univesity of Ruse

E-mail: vkopchev@uni-ruse.bg

Abstract: In the present study, the kinetics of synthesis of TMP esters of oleic acid with a *p*-TSA catalyst concentration of 1% and 3% and a molar ratio of 3.25:1 (oleic acid/TMP) were monitored. The process is carried out by means of Dean-Stark azeotropic distillation with cyclohexane solvent. The acid number of the mixture and the amount of separated water are monitored for the reaction rate. The aim is to follow the degree of esterification of TMP during the different periods of time as a basis for future determination of the emulsifying ability of the newly obtained esters at different stages of the process of esterification of TMP with oleic acid.

Keywords: TMP esters, oleic acid, esterification, MWF, *p*-TSA catalyst

ВЪВЕДЕНИЕ

Минералните и синтетичните масла са широко застъпение във всички области на индустрията. Съществува добре развит механизъм за тяхното рециклиране що се отнася до моторни, хидравлични, трансмисионни, индустриални масла и т.н.т след изчерпване на техния ресурс. Това до голяма степен намалява екологичното им въздействие. (Moses, K.K., A. Aliyu, A. Hamza, I.A. Mohammed-Dabo, 2023).

Смазочно-охлаждащите течности (COT) се използват при обработка на металите. Функциите, които изпълняват са: да смазват триещите се повърхности, да отнемат топлината, да улеснят отделянето на стружки и отстраняването им от контактните зони, като предотвратяване на корозия, пренасят мощност и уплътняват. За целта се използват: COT на база чисти минерални или синтетични масла, COT на база емулсии вода/масла и газове (Lawal, S.A., Choudhury, I.A., Y. Nukman, 2012) (Vaibhav Koushik A.V, Narendra Shetty. S & Ramprasad.C., 2012).

При все това възможностите за рециклирането на COT са ограничени и представляват проблем, тъй като са допълнителен източник на замърсяване на води и почви (Eychenne V., Z. Mouloungui, A. Gaset, 1998).

Друг негативен момент при използването на COT са ефекти на конвенционалните COT върху здравето на операторите. Работниците, които са изложени ежедневно на аерозолите страдат от кожни раздразнения и алергии, а по продължителната експозиция може да причини и рак (Adler D., et al., 2006). Здравословни проблеми също се причиняват и микроорганизми, които се развиват в емулсиите на COT (Shashidhara Y.M, S.R. Jayaram, 2010).

Растителните масла и животинските мазнини са възможна алтернатива за маслената компонента на COT. Те са биоразградими и нетоксични, но тяхното директно приложение е ограничено, поради проблеми с термо-окислителната стабилност, нискотемпературните свойства, защитата от корозия и вискозитетен диапазон (Lodhi A.P.S., D. Kumar, 2021).

Тези проблеми се решават до голяма степен чрез химически модификации на тези естествени смазочни материали. Замяна на глицерола в триглицеридите с друг алкохол, както и модификация на въглеводородната верига решават частично тези проблеми (Bayramov, S.G., 2018) (Bayramov, S.G., 2020) (Cholakov, G. 1992) (Lodhi A.P.S., D. Kumar, 2021).

Посочените модификации се прилагат чрез използването на различни стратегии и методи на синтез (Bayryamov, S.G., Vassilev, N.G. and Petkov, D.D., 2010) (Bayryamov, S.G., Vassilev, N.G. and Petkov, D.D., 2010) (Bayryamov, S.G., Vassilev, N.G. and Petkov, D.D., 2011) (Bayryamov, S.G., Vassilev, N.G. and Petkov, D.D., 2008) (Bayryamov, S.G., Vassilev, N.G., Rangelov, M.A., Mladjova, A.P. and Petkov, D.D., 2009) Devedjiev, I.T., Bairyamov, S.G. and Videva, V.S. (2008).

В нашите изследвания се цели да се проследят качествата на етерите на триметилпропана (ТМП) с висши мастни киселини (ВМК), в частност олеинова киселина, като базови масла за получаване на екологични и нетоксични СОТ.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Защо естери на висши мастни киселини и ТМП?

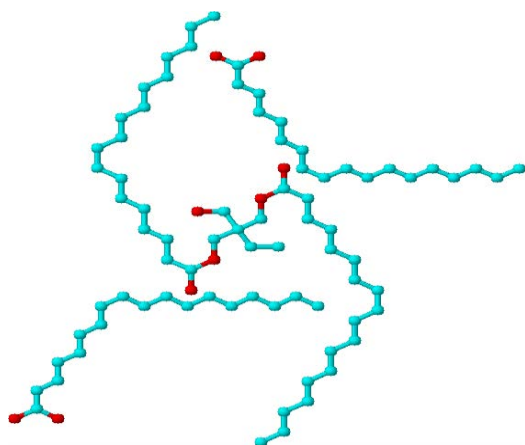
Растителните масла осигуряват ниска токсичност на СОТ и са биоразградими, но имат един основен недостатък, а именно те се окисляват сравнително лесно и това променя значително характеристиките на базовото масло. Това би могло да преодоляно с добавяне на антиокислителни добавки или чрез модификация на растителните масла чрез замяна на глицерола с друг многовалентен алкохол. В таблица 1 са представени някои физикохимични показатели на рапично масло и естери на ТМП и НППГ получени след преестерификация на рапично масло.

Таблица 1 Сравнение на физикохимичните показатели на триглицериди от естествено рапично масло и естери на ТМП и НППГ на висши мастни киселини от модифицирано рапично масло (Kopchev, V, Kopchev P., 2009)

Растителни масла и естери	Вискозитет 40°C (mm ² /s)	Вискозитетен индекс	Температура на застиване °C	Термоокислителна стабилност	
				Промяна на вискозитета %	Промяна на КЧ (mgKOH/g)
Рапично масло	36,4	200,1	- 21,0	+153,2	+8,06
ТМПЕ (рапично масло)	35,34	209,2	- 15,5	+142,6	+3,29
НППЕ (рапично масло)	15,6	208,7	- 17,5	+100,7	+6,25

Видно от таблица 1 ТМПЕ имат вискозитет и вискозитетен индекс близък до този на растителното масло, но значително по голяма окислителна стабилност, отчетена на база промяната на киселинното число при съхранение.

Подобно на естерификацията на глицерол с ВМК естерификацията на ТМП с ВМК протича на три етапа моно ди и три естери. Получаването на ди и най-вече три естери е значително по-трудно поради наличието на пространствени ограничения и затруднен достъп на молекулите на мастните киселини до свободните хидроксилни групи на ТМП.



Фиг.1 Пространствени ограничения на естерификацията на диестер до триестер на ТМП и олеинова киселина

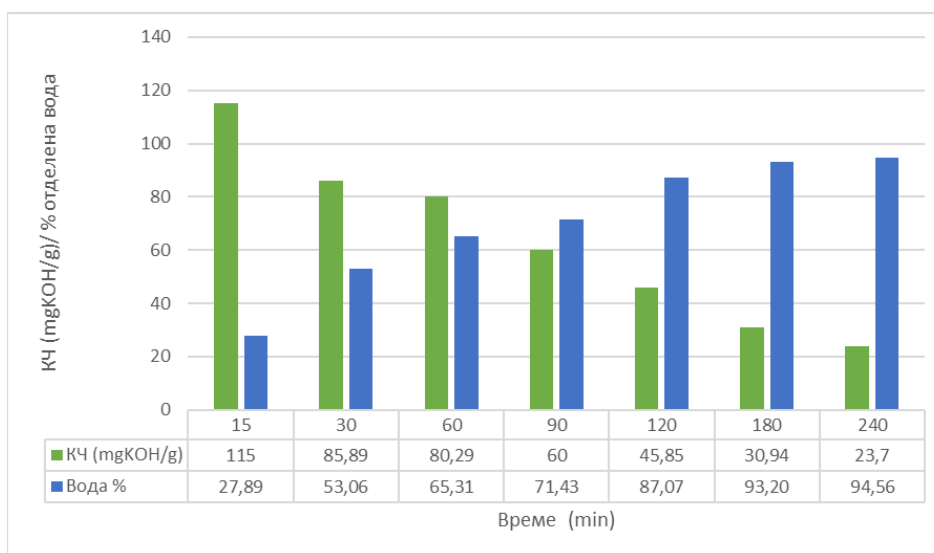
Целта на настоящото изследване е да проследи кинетиката на естерификацията на олеинова киселина с ТМП при различни молни съотношения и количество катализатор като се проследи промяната на КЧ и количеството отделена при реакцията вода.

Материали и методи

В апарат тип Дин и Старк снабден с облодънна колба от 1000 cm³, хладник и кювета се поставят 250 g. (279,33 ml, $d_{20}=0.895$, $n=0,885$ mol, $M=282,4614$ g/mol) олеинова киселина, 100 cm³ циклохексан ($T_k = 80, 74^{\circ}\text{C}$ и $M= 84,16$ g/mol), 38,3 g. триметилпропан ($n=0,285$ mol, $M=134,17$ g/mol) за молното съотношение е 3,1:1 и 36,5 g ($n=0,272$ mol, $M=134,17$ g/mol) за молното съотношение е 3,25:1. Сместа се загрява се до 60°C и се добавя *p*-толуенсулфоновата киселина (катализатор) 3% (7,5 g) и 1% (2,5 g) спрямо масата на олеиновата киселина. След това реакцията протича при непрекъснато загряване на реакционната смес. След спиране на реакцията (в края на кинетичния експеримент), реакционната смес се охлажда, циклохексанът се отдестилира, след което реакционната смес се промива с наситен р-р на NaHCO₃ и след това с преситен р-р на NaCl.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Степента на протичане на реакцията между ТМП и олеинова киселина, при използване на 3% катализатор *p*-TSA 3,1:1 молно съотношение олеинова киселина ТМП, беше проследена чрез отчитане на киселинното число (КЧ, mgKOH/g) на сместа и измерване на количеството отделена вода (ml) при азеотропната дестилация. На фиг. 2 са показани резултатите за съответните периоди от време.

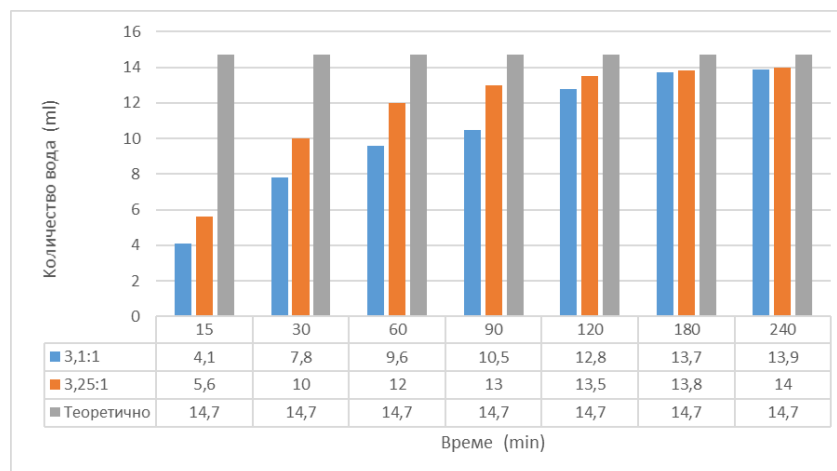


Фиг. 2 Кинетика на реакцията на естерификация на ТМП с олеинова киселина на база отделена вода и киселинно число на реакционната смес за определено реакционно време

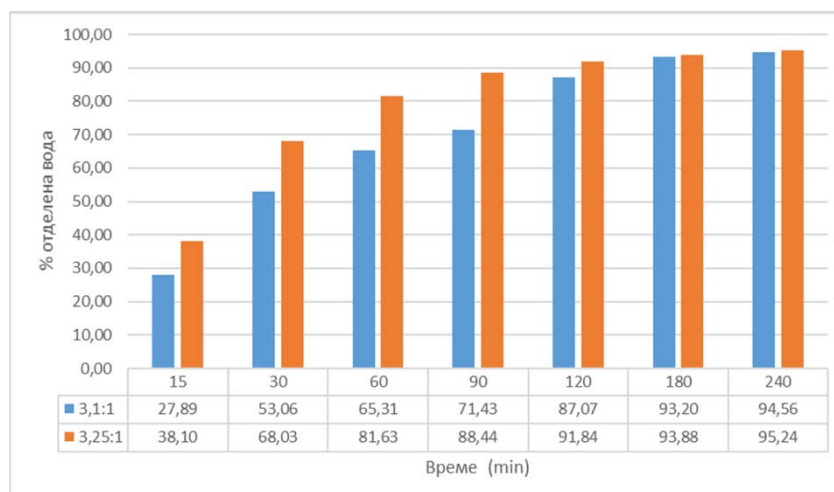
Началното измерено КЧ на реакционната смес е 168 mgKOH/g, което показва, че още в първите 15 мин. голяма част от олеиновата киселина реагира вероятно да моноестер и частично диестер. Това е видно и от % вода които са се отделили. Те са изчислени на база стехиометрично очакваните количества вода при пълно протичане на реакцията.

След 120 минути реакцията се забавя. Тенденцията на промяна на скоростта се улавя както от КЧ така и от % отделена вода. Между 180 и 240 минути разликите вече са минимални. Това се обяснява с намаляване количеството на свободни мастни киселини и стеаричните ограничения за достигане на киселината до свободните хидроксилни групи на ТМП.

За определяне на влиянието на количеството катализатор и молния излишък на ВМК беше проведен друг експеримент. Хода на реакцията бе проследен по количество отделена вода.



Фиг. 3 Количество отделена вода в хода на реакцията на на естерификация на ТМП с олеинова киселина сравнено с теоретично изчисленото за съответните количества изходни продукти.



Фиг. 4 Кинетика на реакцията на естерификация на ТМП с олеинова киселина на база отделена вода в % за определено реакционно време

От фиг. 3 и фиг. 4 може да се направи изводът, че по-големия молен излишък определено ускорява процеса на естерификация независимо от по-малкото количество катализатор. При излишък 0,25 мола още в първите 15 минути количеството на отделената вода е 38 % от стехиометрично изчисленото докато при 0,1 мола излишък е с около 10 % по-малко. Около 180 и 240 минути се наблюдава почти изравняване на количеството вода т.е би трябвало степента на естерификация и в двата случая да е на сходно ниво.

Повишаването на молното съотношение би довело до по-бърза реакция, но затруднява последващите етапи на пречистване и отделяне на нереагиралите продукти и неутрализация на катализатора. От друга страна по-голямото количество катализатор води до повишаване на окислителните процеси и потъмняване на продукта.

Направените изследвания са добра отправна точка за проследяване на кинетиката на процеса чрез отделената вода и намиране на баланс между количеството използваните суровини и количество катализатор за постигане на оптимални добиви и лесно очистиране и анализ на получения ТМП естер.

ИЗВОДИ

1. Според резултатите и за стойностите на киселинното число и за тези на отделената вода 240 минути не са достатъчни за постигане на пълна естерификация.
2. Отчитането на отделената вода показва, че за 240 мин се постига около 95 % естерификация на хидроксилните групи на ТМП.
3. Скоростта на естерификация при излишък 0,25 мола спрямо теоретичното 3:1 е по-голям от този при 0,1 мола независимо от това, че се използва 2% повече катализатор т.е молният излишък оказва по-голямо значение за скоростта на реакцията.
4. Отчитането на количеството вода при азеотропната дестилация може да се използва за мониторинг на реакцията на естерификация на ТМП с олеинова киселина.
5. На база различните степени на естерификация на ТМП могат да бъдат изследвани физикохимичните свойства на водно маслените емулсии получени от модифицирани ВМК с ТМП.

REFERENCES

- Adler, D. & Hii, W. & Dassisti, Michele & Sutherland, John. (2006). Examining the role of cutting fluids in machining and efforts to address associated environmental/health concerns. *Machining Science and Technology*, 10, Pages 23-58.
- Bayryamov, S.G. (2020). Synthesis of glycine esters/amides as potential biodegradable engine oil additives. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy (JCTM)*, 55 (6), 2026-2029.
- Bayryamov, S.G. (2018). Synthesis of glycerol carbonate, trimethylol propane carbonate and tris carbonate as precursors for the preparation of biodegradable engine oil additives, IN: *Proceedings of the University of Ruse "Angel Kanchev"*, 2018, Volume 57, Book 10.1., Chemical technologies, Academic publishing press of the University of Ruse "Angel Kanchev", Ruse, 2018, 82-85.
- Bayryamov, S.G., Vassilev, N.G., Rangelov, M.A., Mladjova, A.P. and Petkov, D.D. (2009). Design and Synthesis of Substrates for Model Ribosomal Reactions. *Protein and Peptide Letters*, 16 (4), 392-401.
- Bayryamov, S.G., Vassilev, N.G. and Petkov, D.D. (2010). The Two Pathways for Effective Orthogonal Protection of L-Ornithine, for Amino Acylation of 5'-O-Pivaloyl Nucleosides, Describe the General and Important Role for the Successful Imitation, During the Synthesis of the Model Substrates for the Ribosomal Mimic Reactions. *Protein and Peptide Letters*, 17 (7), 889-898.
- Bayryamov, S.G., Vassilev, N.G. and Petkov, D.D. (2011). Effective Orthogonal Protection of L-Ornithine as Amino Acyl Component for Amino Acylation of 5'-O-Pivaloyl Nucleosides. Synthesis of Bz(NO₂)-Orn(Boc)-OCH₂CN by the Fmoc-strategy, *Proceedings of the Bulgarian Academy of Sciences*, 64 (2), 211-218.
- Bayryamov, S.G. Vassilev, N.G. and Petkov, D.D. (2010). Effective Orthogonal Protection of L-Ornithine as Amino Acyl Component for Amino Acylation of 5'-O-Pivaloyl Nucleosides. Synthesis of Bz(NO₂)-Orn(Boc)-OCH₂CN by the Orthoformate strategy, *Proceedings of the Bulgarian Academy of Sciences*, 63 (9), 1287-1294.
- Bayryamov, S.G., Vassilev, N.G. and Petkov, D.D. (2008). Design and Synthesis of Two New Substrates For Model Ribosomal Reactions. *Proceedings of the Bulgarian Academy of Sciences*, 61 (2), 187-192.
- Devedjiev, I.T., Bairyamov, S.G. and Videva, V.S. (2008). Biomimetic Synthesis of Esters of Natural Amino Acids. *Heteroatom Chemistry*, 19 (3), 252-255
- Cholakov, G. (1992). Lubricating properties of grinding fluids: Comparison of fluids in surface grinding experiments. *Lubrication Engineering*. 48. 155 - 163.
- Eychenne V., Z. Mouloungui, A. Gaset, (1998), Thermal behavior of neopentylpolyol esters comparison between determination by TGA-DTA and flash point, *Thermochimica Acta* 320 201-208

Kopchev V., Kopchev P. (2009). Alternative oils and lubricants based on vegetable oils - preparation, properties and application, Proceedings of University Of Ruse 2009, vol 48, ser. 9, 57-61

Lawal, S.A., Choudhury, I.A., Y. Nukman, (2012). Application of vegetable oil-based metalworking fluids in machining ferrous metals-A review. Int. J. Mach. Tool Manufact. 52 (1), 1–12.

Lodhi A.P.S., D. Kumar, (2021), Natural ingredients based environmental friendly metalworking fluid with superior lubricity, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 613, 126071

Moses, K.K., A. Aliyu, A. Hamza, I.A. Mohammed-Dabo (2023). Recycling of waste lubricating oil: A review of the recycling technologies with a focus on catalytic cracking, techno-economic and life cycle assessments, Journal of Environmental Chemical Engineering, Volume 11, Issue 6, 111273, ISSN 2213-3437

Shashidhara Y.M, S.R. Jayaram, (2010), Vegetable oils as a potential cutting fluid—An evolution, Tribology International, Volume 43, Issues 5–6, Pages 1073-1081

Vaibhav Koushik A.V, Narendra Shetty. S & Ramprasad.C., (2012), Vegetable Oil-Based Metal Working Fluids-A Review, International Journal on Theoretical and Applied Research in Mechanical Engineering (IJTARME), Volume-1, Issue-1, ppg 95-101