

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА КИНЕТИКУ ЭТЕРИФИКАЦИИ МАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ ПЕНТАЭРИТРИТОМ

© Ю. Ф. Иванова, В. В. Емельянов*, С. В. Леванова

Самарский государственный технический университет,
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

* E-mail: koraks95@mail.ru

Поступила в Редакцию 11 октября 2024 г.

После доработки 26 ноября 2024 г.

Принята к публикации 18 декабря 2024 г.

С целью разработки технологии получения сложных эфиров пентаэритрита, используемых в качестве компонентов смазочных материалов, определены кинетические характеристики процесса этерификации масляной кислоты пентаэритритом. Исследования проводили в 18 различных реакционных системах, содержащих растворители с различными значениями диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 2.2 \cdot 40 \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$) при $110\text{--}150^\circ\text{C}$ в присутствии кислотных катализаторов и в их отсутствие. В результате проведенных исследований установлено увеличение скорости реакции в присутствии растворителей при относительно низких температурах ($T < 120^\circ\text{C}$); обнаружен синергический эффект при сочетании сульфолана с сульфокислотами. В данной системе эффективная константа скорости процесса увеличивается (в одних и тех же условиях) на несколько порядков; энергия активации уменьшается со 129 (самокатализ, без растворителя) до $36 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; время достижения 50% конверсии по пентаэритриту снижается с 20–25 ч до 2–5 мин. Для всех изученных систем определены параметры уравнения Аррениуса, разработаны численные модели, которые могут быть использованы для выбора условий при синтезе сложных эфиров пентаэритрита.

Ключевые слова: пентаэритрит; этерификация; сложные эфиры; энергия активации; инертные растворители; катализ

DOI: 10.31857/S0044461824090056; EDN: OJZCZN

При эксплуатации двигателей с высокой теплонапряженностью, работающих в широком температурном диапазоне, в том числе в арктических зонах, часто используются масла на основе сложных эфиров пентаэритрита и карбоновых кислот различного строения [1]. Промышленный метод производства данных соединений — процесс этерификации карбоновых кислот многоатомными спиртами протекает при нормальных условиях с низкой скоростью [2, 3]. Для оптимизации процесса используют повышение температуры в зоне реакции и (или) введение катализаторов. При этом увеличивается скорость процесса, но наблюдается снижение выхода целевого

продукта за счет протекания нежелательных реакций: термоокислительной или термической деструкции, межмолекулярной или внутримолекулярной дегидратации и др. [4, 5].

Еще одним способом оптимизации процесса является введение в систему инертных растворителей одновременно с катализаторами [6, 7]. Установлено существенное влияние растворителей на ход реакций: изменение скорости реакции и изменение селективности [8, 9].

Цель работы — определение условий получения сложных эфиров пентаэритрита с максимальной эффективностью.

Экспериментальная часть

Расчет кинетических параметров процесса проводили на основании экспериментальных данных, полученных в работе [10], по протеканию реакции этерификации масляной кислоты пентаэритритом в различных растворителях с применением гомогенных кислотных катализаторов и в режиме самокатализа.

Этерификация масляной кислоты пентаэритритом проходит через последовательное образование моно-, ди- и трибутиратов пентаэритрита [11]. Порядок реакции принят равным 2 [уравнение (1)].

$$r = k_{\text{эф}} c_{\text{ПЭ}} c_{\text{МК}}, \quad (1)$$

где r — скорость реакции ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$), $c_{\text{ПЭ}}$ — концентрация пентаэритрита ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$), $c_{\text{МК}}$ — концентрация масляной кислоты ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$), $k_{\text{эф}}$ — эффективная константа скорости ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$).

Интегральная форма кинетического уравнения для периодического реактора в условиях стехиометрического избытка одного из реагентов имеет вид

$$\frac{1}{\vartheta_{\text{ПЭ}} c_{\text{МК}0} - \vartheta_{\text{МК}} c_{\text{ПЭ}0}} \ln \frac{c_{\text{ПЭ}0} c_{\text{МК}}}{c_{\text{МК}0} c_{\text{ПЭ}}} = k\tau, \quad (2)$$

где ϑ_i — стехиометрический коэффициент вещества i .

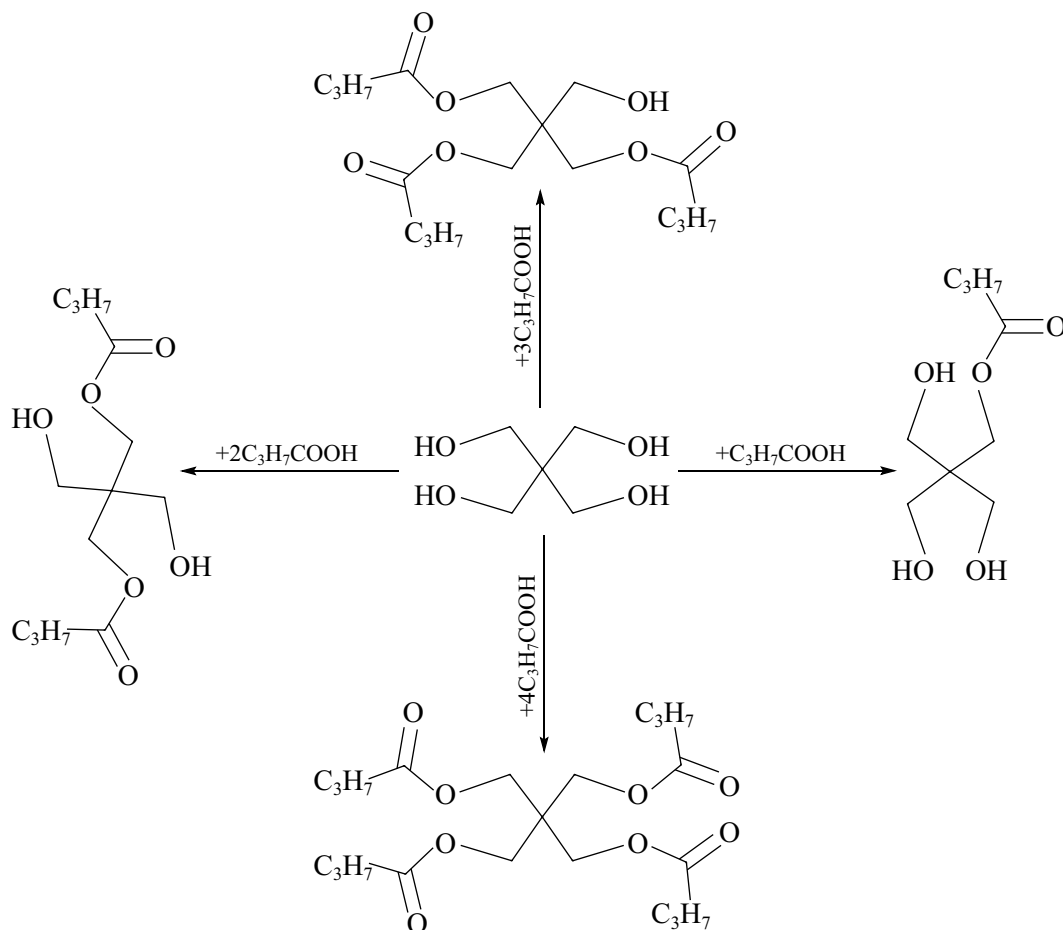
При ограничении глубины превращения пентаэритрита в 50% расходование пентаэритрита в условиях открытой реакторной системы (непрерывный отвод реакционной воды) и избытка карбоновой кислоты можно представить соответствующей схемой.

Интегральная селективность процесса оценивалась по экспериментальным данным [12] по уравнению (3). Константу скорости находили из уравнения (4) с использованием программного пакета Mathcad. Ошибка в значениях констант скоростей оценивалась методом наименьших квадратов и не превышала 3–5%.

$$S_i^{\text{ПЭ}} = \frac{F_{B_i} - F_{B_0}}{\frac{\vartheta_{B_i}}{|\vartheta_{\text{ПЭ}}|} F_{\text{ПЭ}0} \chi_{\text{ПЭ}0}}, \quad (3)$$

где $S_i^{\text{ПЭ}}$ — селективность вещества i по пентаэритриту; F_{B_i} — мольный поток вещества i (моль); ϑ_{B_i} — сте-

Схема расходования пентаэритрита



Результаты расчета кинетических параметров процесса этерификации масляной кислоты пентаэритритом в различных условиях

Растворитель	Эффективная константа скорости $k_{\text{эф}} \cdot 10^3, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$					Энергия активации, кДж·моль ⁻¹	Десятичный логарифм предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса
	110°C	120°C	130°C	140°C	150°C		
Самокатализ							
Без растворителя	0.04	0.10	0.26	0.74	1.52	129.04 ± 3.12	13.15 ± 0.41
Бифенил	0.05	0.14	0.29	0.58	1.38	111.17 ± 4.59	10.86 ± 0.60
Дифенилоксид	0.05	0.13	0.30	0.49	1.52	111.59 ± 7.52	10.91 ± 0.98
Мезителен	0.03	0.08	0.19	0.42	0.95	108.25 ± 0.51	10.39 ± 0.07
Псевдокумол	0.04	0.10	0.23	0.46	1.09	108.25 ± 2.12	10.39 ± 0.28
Сульфолан	0.06	0.13	0.29	0.64	1.33	105.33 ± 0.62	10.13 ± 0.08
Ортофосфорная кислота							
Без растворителя	0.36	0.49	1.06	1.75	3.01	74.28 ± 5.18	6.64 ± 0.67
Бифенил	0.52	0.69	1.49	2.62	4.70	77.05 ± 5.92	7.16 ± 0.77
Дифенилоксид	0.57	0.73	1.69	2.92	4.80	75.91 ± 6.48	7.05 ± 0.84
Мезителен	0.31	0.57	0.99	2.10	2.33	72.38 ± 7.03	6.38 ± 0.91
Сульфолан	0.47	0.84	1.59	2.60	4.04	73.29 ± 1.98	6.68 ± 0.26
<i>n</i> -Толуолсульфокислота							
Бифенил	7.22	9.79	12.35	15.84	19.57	33.40 ± 0.75	2.42 ± 0.10
Сульфолан	11.92	14.20	18.73	24.36	36.04	36.93 ± 3.47	3.08 ± 0.45
Метансульфокислота							
Без растворителя	2.65	3.90	5.61	7.71	9.53	43.75 ± 1.96	3.40 ± 0.25
Бифенил	5.43	7.01	9.27	10.65	13.14	29.51 ± 1.55	1.77 ± 0.20
Дифенилоксид	6.26	7.85	11.09	12.55	15.36	30.57 ± 2.29	1.97 ± 0.30
Мезителен	8.54	12.86	16.40	23.37	33.27	44.65 ± 1.86	4.02 ± 0.24
Сульфолан	11.75	19.36	22.54	29.22	36.22	36.00 ± 3.81	3.02 ± 0.50

Примечание. Размерность предэкспоненциального множителя л·моль⁻¹·мин⁻¹.

хиометрические коэффициенты, отвечающие реакции образования вещества *i* из пентаэритрита.

$$\begin{aligned}
 & S_1 \frac{1}{c_{МК_0} - c_{ПЭ_0}} \ln \frac{c_{ПЭ_0} c_{МК}}{c_{МК_0} c_{ПЭ}} + \\
 & + S_2 \frac{1}{c_{МК_0} - 2c_{ПЭ_0}} \ln \frac{c_{ПЭ_0} c_{МК}}{c_{МК_0} c_{ПЭ}} + \\
 & + S_3 \frac{1}{c_{МК_0} - 3c_{ПЭ_0}} \ln \frac{c_{ПЭ_0} c_{МК}}{c_{МК_0} c_{ПЭ}} + \\
 & + S_4 \frac{1}{c_{МК_0} - 4c_{ПЭ_0}} \ln \frac{c_{ПЭ_0} c_{МК}}{c_{МК_0} c_{ПЭ}} = k\tau.
 \end{aligned} \quad (4)$$

Рассмотрены следующие варианты синтеза (см. таблицу): самокатализ (без растворителя и с растворителем); в присутствии катализатора (без растворителя и с растворителем). Адекватность кинетической модели оценивали по критерию Пирсона (критерий

согласия χ^2),* значения которого для всего эксперимента составляли не менее 0.99.

Обсуждение результатов

Изменения концентрации пентаэритрита во времени в различных условиях, рассчитанные по уравнению (4), описываются линейными зависимостями с коэффициентом корреляции >99% в интегральных координатах $1/c = f(\tau)$ (рис. 1), что подтверждает принятый второй порядок реакции.

Процесс в системе без растворителя и катализатора протекает с низкой скоростью (константа скорости реакции $0.04\text{--}1.52 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$) и характеризуется высокой энергией активации —

* Крохалев В. А., Скопинов С. А., Телешев В. А. Статистика. ЕКБ: Изд-во УГМУ, 2018. С. 22–31.

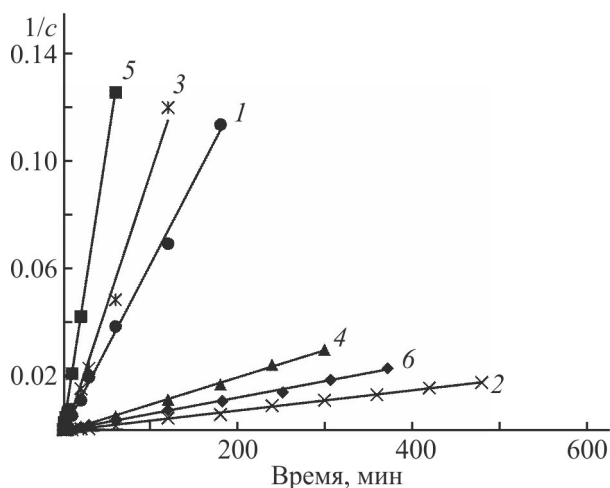


Рис. 1. Логарифмические анаморфозы кинетических кривых по расходу пентаэритрита.

1 — мезителен, ортофосфорная, 110°C, $R^2 = 0.997$; 2 — мезителен, самокатализ, 110°C, $R^2 = 0.998$; 3 — дифенил-оксид, ортофосфорная, 110°C, $R^2 = 0.991$; 4 — без растворителя, самокатализ, 110°C, $R^2 = 0.998$; 5 — сульфолан, самокатализ, 150°C, $R^2 = 0.999$; 6 — бифенил, самокатализ, 110°C, $R^2 = 0.998$.

129 кДж·моль⁻¹. В данной системе с повышением температуры возрастает вязкость реакционной системы, что затрудняет отвод образующейся в ходе реакции воды. Все это влечет за собой снижение селективности по целевым продуктам и приводит к существенному ухудшению цветности реакционной массы (>9000 единиц по Хазену). Вследствие вышесказанного рассмотренная система не может быть рекомендована для селективного получения сложных эфиров пентаэритрита.

При добавлении растворителя в зону реакции наблюдается небольшое снижение энергии активации (на 15–25 кДж·моль⁻¹) и константы скорости. Это можно объяснить разбавлением реакционной системы.

При совместном применении растворителей и катализаторов выявлены значительные различия в полученных значениях скорости и селективности процесса (по сравнению с процессом, проводимым в режиме самокатализа без растворителя), которые можно объяснить дифференцирующим действием растворителей разной полярности на протонирующую способность кислот (рис. 2) [12]. Отмечено, что в присутствии сульфокислот без растворителя, а также в случае сульфокислот с мезителеном протекают побочные реакции сульфатирования спирта, приводящие к ухудшению цветности реакционной массы (5000–7000 единиц по Хазену), что нежелательно.

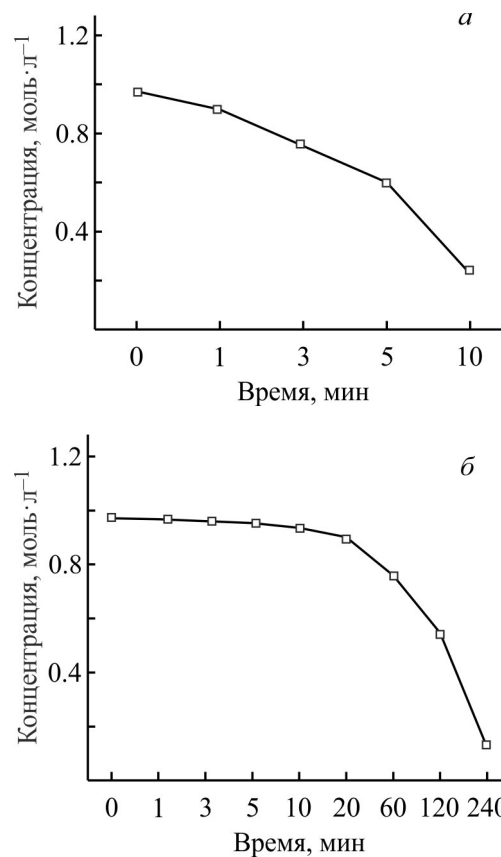


Рис. 2. Изменение концентрации пентаэритрита во времени.

а — сульфолан, метансульфоновая кислота, 110°C; б — сульфолан, ортофосфорная кислота, 110°C; экспериментальные концентрации (точки), рассчитанные по кинетическому уравнению второго порядка (линии).

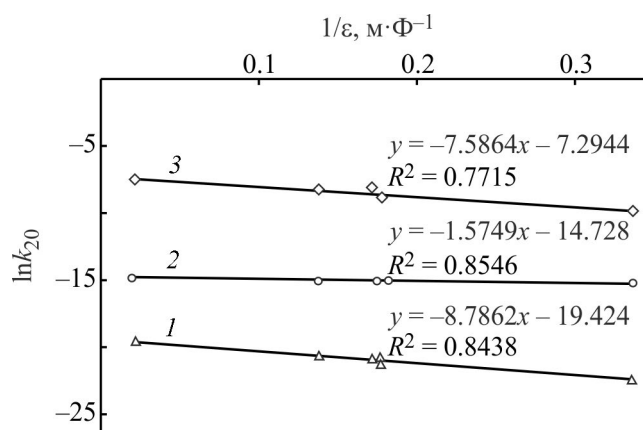


Рис. 3. Зависимость константы скорости процесса этерификации масляной кислоты пентаэритритом при 20°C от диэлектрической проницаемости ($1/\epsilon$).

1 — режим самокатализа, 2 — катализ ортофосфорной кислотой, 3 — катализ метансульфокислотой.

С ростом диэлектрической проницаемости системы наблюдается увеличение скорости реакции этерификации (рис. 3), что согласуется с литературными данными [13]. Наилучшие результаты получены при сочетании сульфолана с метансульфокислотой. В этом случае существенно ускоряется процесс образования моно- и дибутаноатов пентаэритрита, и, как следствие, происходит мгновенная гомогенизация системы (время растворения пентаэритрита <1 мин).

Выводы

Анализ полученных кинетических данных процесса этерификации масляной кислоты пентаэритритом позволяет сделать следующие выводы. Применение растворителей с различной полярностью оптимизирует процесс этерификации. В режиме самокатализа это приводит к небольшому снижению энергии активации — на 15–25 кДж·моль⁻¹. Скорость реакции, энергия активации, эффективные константы скорости реакции этерификации зависят от диэлектрической проницаемости растворителя, что необходимо учитывать при выборе условий синтеза сложных эфиров. При совместном применении сульфолана ($\epsilon = 40$ Ф·м⁻¹) и гомогенного кислотного катализатора — метансульфокислоты наблюдается эффект синергизма: энергия активации процесса снизилась до 36 кДж·моль⁻¹, эффективные константы скорости увеличились на несколько порядков по сравнению с процессом, проводимым в режиме самокатализа, время достижения 50% конверсии по пентаэритриту уменьшилось с 20–25 ч до 2–5 мин.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-79-00158.
<https://rscf.ru/project/24-79-00158>

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Иванова Юлия Федоровна

ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-3508-6032>

Емельянов Владимир Владимирович, к.х.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6228-5713>

Леванова Светлана Васильевна, д.х.н., проф.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2539-8986>

Список литературы

- [1] Тонконогов Б. П., Попова К. А., Хурумова А. Ф. Перспективы применения сложных эфиров отечественного производства в качестве основ масел для авиационной техники // Тр. Рос. гос. ун-та нефти и газа им. И. М. Губкина. 2015. Т. 278. № 1. С. 109–120. <https://www.elibrary.ru/rureja>
- [2] Овезова М., Савин Г. А. Синтез сложных эфиров термической этерификацией // Грани познания. 2021. Т. 74. № 3. С. 66–68. <https://www.elibrary.ru/fxnrrzu>
- [3] Садретдинов И. Ф., Гашикова С. А., Дегтярев П. Н. Подбор аналогов катализатора этерификации для производства бутилакрилата с применением ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа // Булатовские чтения. 2020. Т. 5. С. 260–263. <https://www.elibrary.ru/mjrtuph>
- [4] Sun L., Zhu L., Xue W., Zeng Z. Kinetics of p-toluene-sulfonic acid catalyzed direct esterification of pentaerythritol with acrylic acid for pentaerythritol diacrylate production // Chem. Eng. Commun. 2020. V. 207. N 3. P. 331–338. <https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1592750>
- [5] Демидова Ю. В., Демидов П. А., Потехин В. В., Потехин В. М. Побочные продукты при этерификации метакриловой кислоты метиловым эфиром триэтиленгликоля // ЖОХ. 2016. Т. 86. № 6. С. 919–923 [Demidova Y. V., Demidov P. A., Potekhin V. V., Potekhin V. M. Side products of methacrylic acid esterification with triethylene glycol methyl ether // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. N 6. P. 1250–1254. <https://doi.org/10.1134/S1070363216060050>].
- [6] Agwu K. A., Belmont S. R., Enguita J. M., Sheehan J. D. Polar aprotic solvent properties influence pulp characteristics and delignification kinetics of CO₂/organic base organosolv pretreatments of lignocellulosic biomass // Chem. Eng. Sci. 2024. V. 288. ID 119808. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2024.119808>
- [7] Lu Q., Xue K., Wang L., Zhang X., Zou J.-J., Pan L. Mechanism and kinetics of catalytic decalin alkylation for the synthesis of high-performance fuel // Chem. Eng. Sci. 2024. V. 292. ID 120018. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2024.120018>
- [8] Duan Z. Q., Du W., Liu D. H. The solvent influence on the positional selectivity of Novozym 435 during 1,3-diolein synthesis by esterification // Bioresour. Technol. 2010 V. 101. N 7. P. 2568–2571. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.087>
- [9] Zhang Y., Wang X., Fu Yi., Wang X., Yu J., Chen Ye., Wang X. Impact of solvent and water activity on lipase selectivity and acyl migration of ARA-rich 2-monoacylglycerols in catalytic systems: Kinetic study by particle swarm optimization // Food Chem. 2025. V. 464. ID 141709. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.141709>

- [10] Иванова Ю. Ф., Емельянов В. В., Леванова С. В., Фетисов Д. А., Шакун В. А., Красных Е. Л. Особенности синтеза сложных эфиров пентаэритрита в различных растворителях // Нефтехимия. 2024. Т. 64. № 1. С. 73–79.
<https://doi.org/10.31857/S0028242124010068>
- [11] Mardiah M., Samadhi T.W, Wulandari W., Aqsha A., Situmorang Y.A., Indarto A. Recent progress on catalytic of rosin esterification using different agents of reactant // AgriEngineering. 2023. V. 5. P. 2155–2169.
<https://doi.org/10.3390/agriengineering5040132>
- [12] Амерханова Ш. К., Шляпов Р. М., Уали А. С. Особенности процессов протолиза сульфаминовой кислоты в водно-органических растворителях // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер. Химия. Биология. Фармация. 2014. № 3. С. 5–8.
<https://www.elibrary.ru/tccqfz>
- [13] Camp D., Harvey P. J., Jenkins I. D. The effect of solvent polarity on the rate of the Mitsunobu esterification reaction // Tetrahedron. 2015. V. 71. N 23. P. 3932–3938.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2015.04.035>
-