

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи

Ибатов Ярослав Алексеевич



**РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ
АЛКОГОЛИЗОМ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ
ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ**

2.6.10. Технология органических веществ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2026

Работа выполнена на кафедре химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева».

Научный руководитель:

Кандидат химических наук

Воронов Михаил Сергеевич,

доцент кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, доцент

Манаенков Олег Викторович,

доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»

Кандидат химических наук

Есипович Антон Львович,

доцент кафедры «Химические и пищевые технологии» Дзержинского политехнического института ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ярославский государственный технический университет»

Защита состоится «09» октября 2026 г. в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.01 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047 Москва, Миусская пл., д. 9) в аудитории 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на сайте https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/ федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Автореферат диссертации разослан

«__» _____ 2026 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета РХТУ.2.6.01,

к.х.н.



Воронов М.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

В мировой химической промышленности последних десятилетий сформировался устойчивый тренд на замещение продуктов нефтехимического синтеза экологически безопасными аналогами из возобновляемого сырья, что в полной мере относится к производству смазочных материалов – синтетическим эфирам V группы базовых масел по классификации API обладающих уникальным сочетанием высоких эксплуатационных свойств и способности к биоразложению.

Актуальность работы подтверждается включением целевых продуктов – сложных эфиров жирных кислот и полиолов – в «Перечень критической промышленной продукции в отрасли химической промышленности Российской Федерации на 2024 год и на плановый период 2025 и 2026 годов» (приказ Минпромторга России от 22.02.2024 № 207, код ОКПД-2 20.14.33). Однако, если традиционным способом получения сложных эфиров жирных кислот (СЭЖК) является прямая этерификация дистиллированных жирных кислот (ЖК) и одноатомных алифатических спиртов, то при использовании полиолов, в частности этиленгликоля, данный подход сопряжен с технологическими сложностями: низкой удельной производительностью процесса; жесткими условиями этерификации (температура реакционной стадии может достигать 250°C); получением в качестве побочных продуктов межмолекулярной дегидратации смеси моно-, ди-, три- и полиэтиленгликоля и сложных эфиров на их основе, а также токсичного взрывоопасного продукта – диоксана; применение дефицитных коррозионно-стойких материалов оборудования реакционного узла и стадий выделения продуктов (нержавеющие стали, специальные сплавы).

Альтернативной выступает процесс алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) полиолами. Применение метода, по сравнению с этерификацией, позволяет повысить селективность образования целевых продуктов, снизить рабочую температуру процесса до 100–150°C; использовать оборудование из более доступных углеродистой и низколегированной стали благодаря низкой коррозионной активности. Кроме того, способ алкоголиза включает сопоставимое количество технологических операций. В литературе отсутствует систематизация исследовательских данных, в том числе кинетических закономерностей процесса. Данный метод получения сложных эфиров жирных кислот диолами не реализован в промышленности. В связи с этим требуется

детальное исследование физико-химических закономерностей и технологических аспектов способа получения сложных эфиров алкоголизом МЭЖК диолами.

Особую значимость работе придает сырьевой аспект. На сегодняшний день метиловые эфиры жирных кислот, получаемые из масложирового сырья, являются коммерчески доступным продуктом на российском рынке. Этиленгликоль, в отличие от других диолов (пропиленгликоля, 1,3-пропандиола, бутандиолов), является в России крупнотоннажным продуктом промышленного органического синтеза. Таким образом, разработка технологии синтеза сложных эфиров именно на основе этиленгликоля и МЭЖК представляет собой импортозамещающее решение, опирающееся на существующую сырьевую базу. При этом, как отмечают аналитики, наблюдается рост интереса со стороны российских нефтедобывающих компаний к расширению производства моноэтиленгликоля, что в перспективе будет укреплять сырьевую базу для производств сложных эфиров и стимулировать развитие отечественной oleохимии.

Степень разработанности темы.

Литературный обзор включает анализ рынка сложных эфиров полиолов и жирных кислот, их применение, сравнение способов получения и технологические аспекты процессов их производства. Показано, что основным промышленным методом производства данных продуктов является процесс этерификации, для которого исследованы термодинамические характеристики, механизм, кинетика процесса и технологические аспекты.

В то же время, отмечается недостаток данной информации для альтернативного процесса – алкоголиза МЭЖК диолами. Так, в представленной литературе не исследованы кинетические закономерности алкоголиза алкиловых эфиров диолами, в частности этиленгликолем. Все имеющиеся кинетические модели алкоголиза полиолами не учитывают дезактивацию основного катализатора по реакции омыления. Практически не изученным остается вопрос влияния структуры полиолов на механизм реакции. Отсутствуют систематизированные исследования, посвященные зависимости кинетики алкоголиза от внутри- и межмолекулярных взаимодействий в этиленгликоле, приводящих к образованию ассоциатов, а также от возможности комплексообразования полиолов с катионами металлов. Технологические схемы, порядок и условия операций процесса получения сложных эфиров жирных кислот методом алкоголиза МЭЖК диолами отсутствуют.

В России данное направление сегодня приобретает новую роль: в связи с коммерческой доступностью МЭЖК, которые становятся ценным сырьем для синтеза широкого ассортимента химической продукции.

На основании приведенных сведений поставлена цель работы.

Цель работы: разработка научных основ технологии синтеза сложных эфиров этиленгликоля и жирных кислот масложирового происхождения.

Для достижения поставленной цели сформулированы задачи настоящего диссертационного исследования:

1. исследование общих физико-химических закономерностей алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот этиленгликолем;
2. разработка кинетической модели процесса алкоголиза метиловых эфиров карбоновых кислот этиленгликолем;
3. поиск оптимальных условий, обеспечивающих максимальный выход моно- и диэфиров жирных кислот и этиленгликоля, с максимальной удельной производительностью;
4. построение технологической схемы алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот этиленгликолем.

Научная новизна диссертационного исследования.

В работе впервые обоснована связь структуры образующихся циклических алкоголятов щелочных металлов с их реакционной способностью в процессе алкоголиза метиловых эфиров карбоновых кислот этиленгликолем.

Впервые предложена кинетическая модель алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот этиленгликолем в присутствии основных катализаторов, учитывающая баланс форм катализатора.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии представлений о механизме основно-каталитического алкоголиза сложных эфиров карбоновых кислот этиленгликолем. Обосновано протекание сопряжённых эндергонических и экзергонических реакций, связанное со структурообразованием этиленгликолятов щелочных металлов, которое необходимо учитывать при построении математической модели процесса.

Практическая значимость заключается в том, что предложен высокоселективный способ получения сложных эфиров жирных кислот и этиленгликоля, позволяющий сократить расходный коэффициент по катализатору.

Методология и методы исследования базировалась на комплексном подходе к анализу реакционной системы, при котором достоверность экспериментальных данных оценивалась с помощью составления покомпонентного материального баланса. Качественный и количественный состав продуктов реакции выполнен с применением современных взаимодополняющих физико-химических методов анализа (газожидкостная хроматография, газовая хроматография с масс-спектрометрией, титриметрический анализ). Полученный массив экспериментальных данных подвергался статистической обработке с применением современных методов математического моделирования, что обеспечило достоверность и воспроизводимость данных. Обработка кинетических данных осуществлялась методами математического моделирования с применением нелинейного регрессионного анализа.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. закономерности процесса алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот этиленгликолем, катализируемого основными катализаторами;
2. построение кинетической модели основно-каталитического алкоголиза метиловых эфиров карбоновых кислот этиленгликолем;
3. разработка лабораторной технологии получения сложных эфиров жирных кислот и этиленгликоля, позволяющей снизить расходный коэффициент по катализатору.

Достоверность полученных результатов. Сформированные в диссертации научные выводы, положения и практические рекомендации основаны на детальном анализе массива экспериментальных данных в широком диапазоне условий исследуемого процесса. Высокая степень достоверности обеспечена применением современных физико-химических методов анализа, выполняемых на сертифицированном оборудовании, и использованием актуальных программных средств для обработки и интерпретации результатов.

Личный вклад автора. Автор лично выполнил весь объём экспериментальных исследований, самостоятельно осуществлял обработку и интерпретацию данных всех применённых физико-химических методов анализа, проводил количественные расчёты по полученным результатам. Совместно с научным руководителем выполнены

обобщение, систематизация и критический анализ совокупности экспериментальных данных. Автор принимал непосредственное участие в подготовке и оформлении научных публикаций по теме работы, а также в написании текста диссертации.

Апробация результатов работы. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Федеральная территория «Сириус», Россия, 2024); XXXVIII Международная конференция молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2024» (Москва, Россия, 2024); I Международная VII Всероссийская конференция «Химия и химическая технология: достижения и перспективы» (Кемерово, Россия, 2024); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2025» (Москва, Россия, 2025); XXVI Международная конференция по химическим реакторам ХимРеактор-26 (Минск, Республика Беларусь, 2025).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 2 статьи в изданиях, индексируемых в международной базе данных Chemical Abstracts. Результаты научного исследования подтверждены публикацией 5 тезисов докладов на научных конференциях и симпозиумах всероссийского и международного уровня.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 186 страницах, содержит 56 рисунков, 32 таблицы, включает введение, 4 главы, заключение, 2 приложения, список литературы из 159 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **главе 1** проведен анализ рынка целевых продуктов – сложных эфиров полиолов и жирных кислот, проведен обзор основных способов получения продуктов, показаны основные физико-химические и кинетические закономерности протекающих реакций и дана сводка по технологическим аспектам производства указанных веществ.

В результате анализа литературы установлено отсутствие систематизированных данных по алкоголизу алкиловых эфиров карбоновых кислот полиолами, в частности этиленгликолем. Существующие лабораторные методы разделения продуктов не адаптированы для промышленного применения. Поэтому исследование общих физико-химических закономерностей и разработка технологии процесса алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот этиленгликолем с последующим разделением продуктов вызывает интерес и выступает перспективной альтернативой широко применяемому методу этерификации карбоновых кислот и этиленгликоля.

В **главе 2** изложены характеристики исходных веществ и материалов, методики проведения алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот и капроновой кислоты, методики разделения продуктов алкоголиза, методики анализа реакционной смеси и методика квантово-химического моделирования структур веществ.

В **главе 3** приведены результаты исследования физико-химических закономерностей основно-каталитического алкоголиза. Рассмотрены общие сведения об алкоголизе МЭЖК этиленгликолем, выполнен скрининг различных катализаторов, проведено однофакторное исследование, построена кинетическая модель процесса и определены ее параметры.

В **разделе 3.1** проведены первичные эксперименты, в ходе которых установлено, что реакционная система алкоголиза гетерофазна, реакция протекает с неполной конверсией и отмечается высокая скорость дезактивации катализатора. Показано отсутствие влияния на ход процесса диффузионных процессов при увеличении оборотов перемешивающего устройства более 600 об/мин. Приведены результаты серии экспериментов по определению области протекания реакции алкоголиза и выдвинута гипотеза о ее протекании в пограничном слое со стороны неполярной фазы.

Раздел 3.2 посвящен изучению влияния типа катализатора на ход алкоголиза. Приведена сравнительная характеристика показателей алкоголиза при загрузке катализаторов 1 масс. % и прочих равных условиях. Рассмотрены группы катализаторов:

основные гомогенные и гетерогенные (гидроксиды, оксиды, карбонаты, соли щелочных и щелочноземельных металлов), кислотные гомогенные и гетерогенные (минеральные кислоты, органические кислоты и кислоты Льюиса). В результате отмечены наилучшие показатели у основных катализаторов (см. Рисунок 1), при этом предпочтительными выделены гидроксиды щелочных металлов благодаря наибольшей растворимости в реакционной массе и отсутствию образования труднорастворимых солей при дезактивации катализатора.

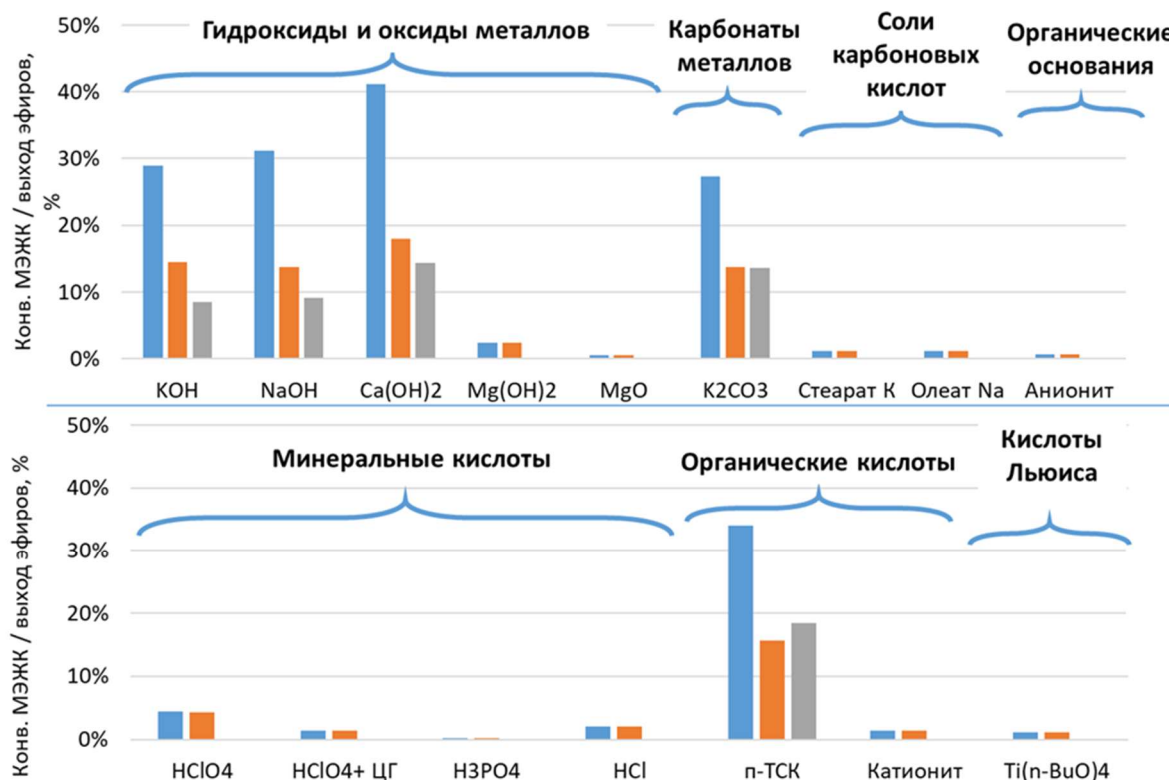


Рисунок 1 – Зависимость конверсии МЭЖК (■) и выходов МОЭФ-C18 (■) и ДИЭФ-C18 (■) от типа катализатора

Сравнение каталитической активности в ряду гидроксидов щелочных металлов выполнено на основании данных кинетических экспериментов и с применением метода трансформации показало, что максимум активности отвечает КОН. Для объяснения наблюдаемых явлений была выдвинута гипотеза о связи каталитической активности гидроксидов щелочных металлов со стабильностью соответствующих алкоголятов, образующиеся в результате реакции при растворении в этиленгликоле.

Классическая теория предполагает, что при отрыве протона в таких системах образуется алкоголят линейного строения. Однако, квантово-химическое моделирование, выполненное в программе Gaussian09W, показало, что в момент отрыва протона и

образования первичного алкоголята щелочного металла энергетически предпочтительной является не линейная, а циклическая структура. Выигрыш в энергии для циклической формы составляет 102,4 кДж/моль (Рисунок 2).

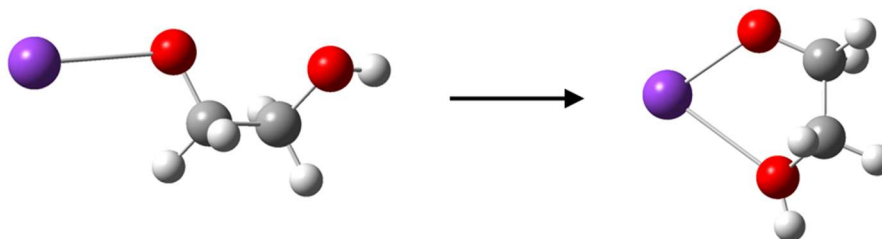


Рисунок 2 – Схема циклизации алкоголята этиленгликоля

Сравнительное исследование циклических алкоголятов щелочных металлов, выполненное методами квантовой химии, выявило экстремальную зависимость энергии стабилизации алкоголята от радиуса атома металла. Каталитическая активность соответствующих гидроксидов в реакции алкоголиза, количественно охарактеризованная коэффициентами трансформации кинетических кривых по времени, имеет схожий экстремальный характер. Таким образом, наблюдается устойчивая корреляция между структурой активной формы катализатора и её активностью (см. Рисунок 3).

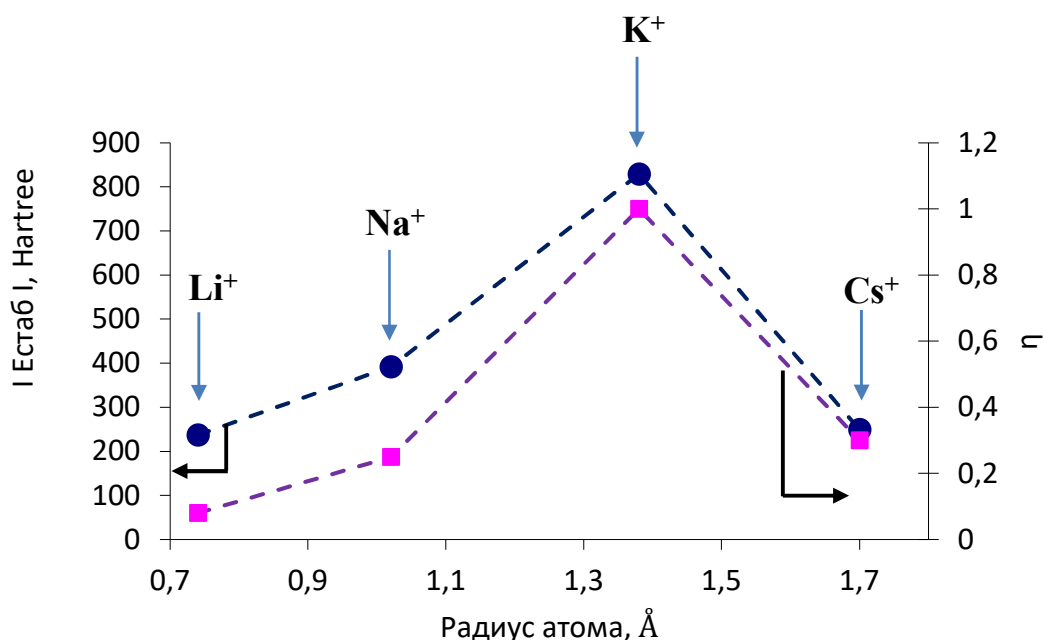


Рисунок 3 – Зависимость модуля энергии образования циклических этиленгликолятов щелочных металлов и коэффициента трансформации (η_i) кривых в серии по типу катализатора от радиуса атома щелочного металла

В разделе 3.3 приведены результаты серии однофакторных экспериментов с варьированием концентрации катализатора, концентрации этиленгликоля, температуры и типа карбоновой кислоты.

С увеличением концентрации катализатора закономерно увеличивается начальная скорость процесса, поскольку увеличивается равновесная концентрация алкоголята калия – активной формы катализатора. Экспериментально установлена высокая скорость дезактивации катализатора, что является ключевым фактором торможения реакции алкоголиза и требует учета при разработке кинетической модели.

Увеличение концентрации этиленгликоля в исходной смеси (при неизменной абсолютной навеске КОН) способствует более полному превращению катализатора в его активную форму – этиленгликолят калия, что отражается на величине начальной скорости. Данный факт обусловлен стабилизацией активной формы молекулами ЭГ и подтвержден квантово-химическими расчетами.

Экспериментально зафиксировано протекание реакции взаимного превращения моноэфиров этиленгликоля и жирных кислот (МОЭФ-С18) в диэфиры этиленгликоля и жирных кислот (ДИЭФ-С18) в отсутствие МЭЖК, что подтверждает необходимость включения этой стадии в схему превращений.

С повышением температуры вплоть до 140°C закономерно возрастает общая скорость алкоголиза и увеличиваются основные показатели процесса. Дальнейшее повышение температуры нецелесообразно, поскольку сопряжено с риском протекания побочных реакций: изомеризации и олигомеризации МЭЖК по ненасыщенным двойным связям, их окисления, а также межмолекулярной дегидратации и окисления этиленгликоля.

При переходе от метиловых эфиров жирных кислот (С18) к метиловому эфиру капроновой кислоты (МЭКК, С6) происходит значительное снижение скорости накопления ДИЭФ при незначительном изменении степени конверсии метиловых эфиров карбоновых кислот. Данный факт необходимо учитывать при проведении направленного синтеза сложных эфиров этиленгликоля, а также управлении качеством получаемых продуктов.

На основании выполненных исследований предложена схема реакций основно-каталитического алкоголиза МЭЖК этиленгликолем, которая служит основой для последующего кинетического моделирования процесса (Рисунок 4).

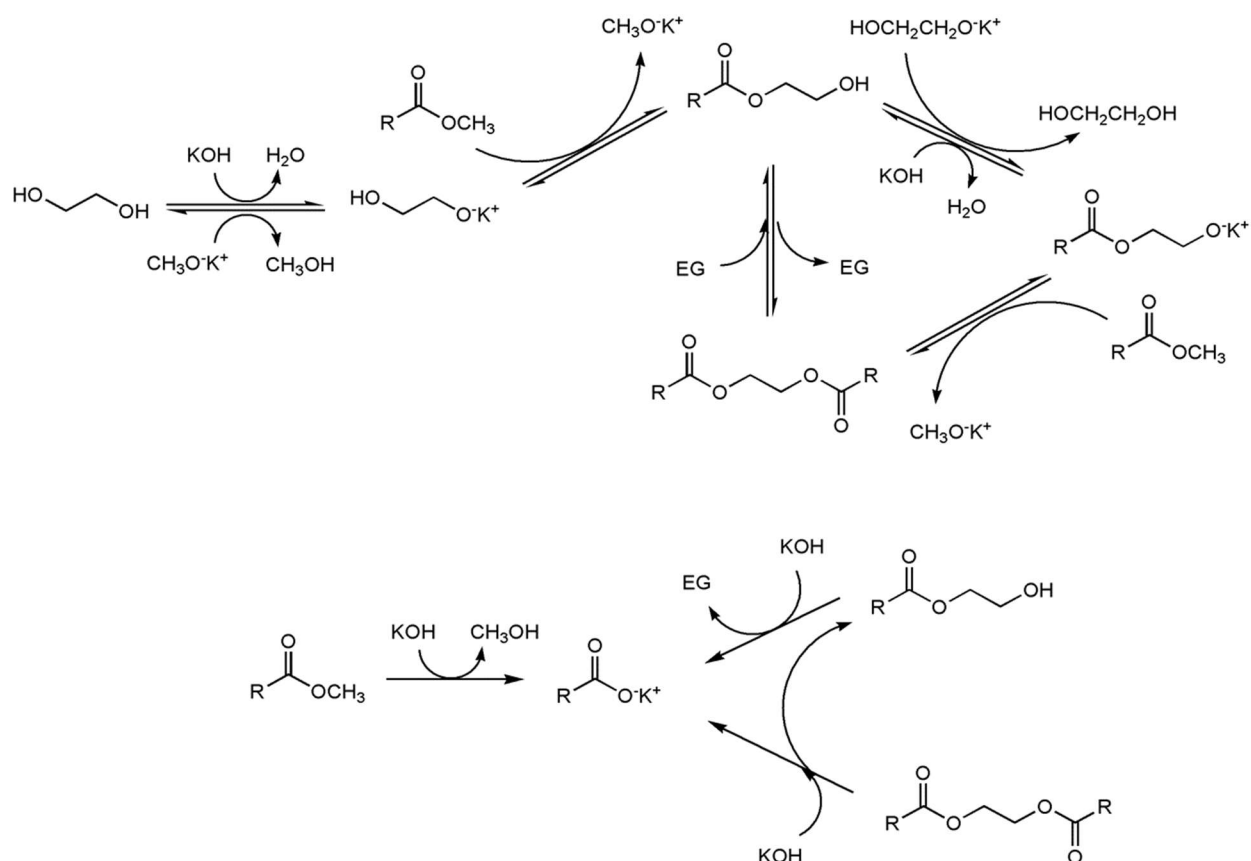


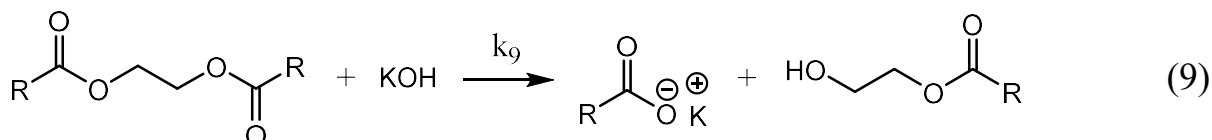
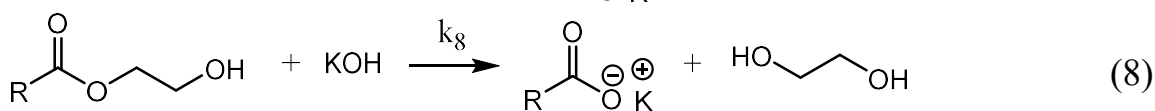
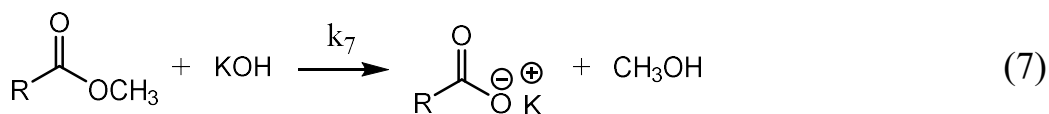
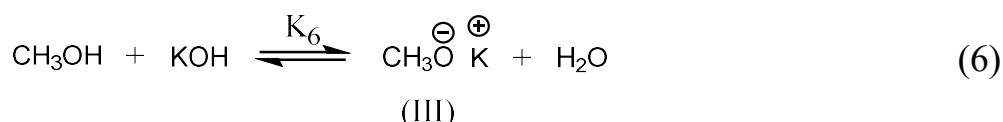
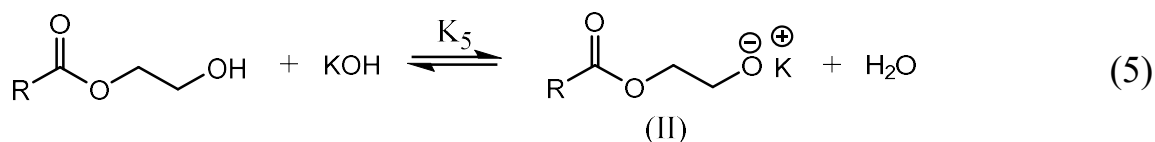
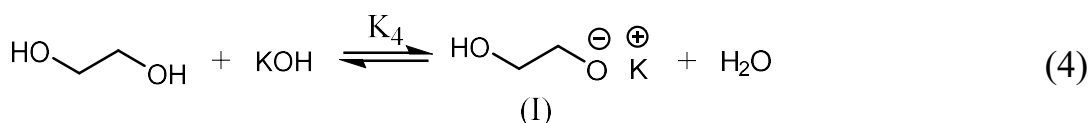
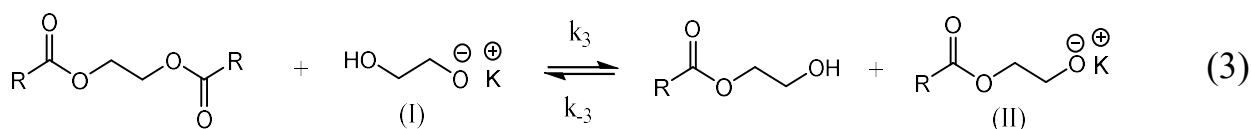
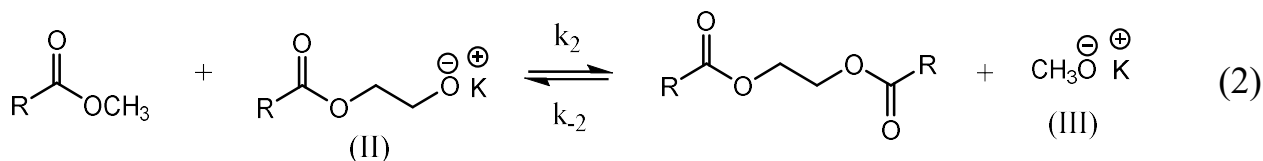
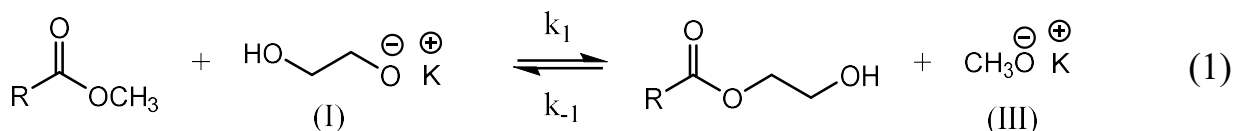
Рисунок 4 – Схема реакций алкоголиза метиловых эфиров карбоновых кислот этиленгликолем и образования калиевых солей карбоновых кислот (мыла)

На первой стадии происходит быстрое обратимое депротонирование ЭГ с образованием этиленгликолята калия – активной формы катализатора. Далее этиленгликолят калия взаимодействует с молекулой МЭЖК по механизму AdNE, что приводит к образованию МОЭФ и метилата калия. Последний обратимо депротонирует этиленгликоль, регенерируя каталитически активный алкогольат.

Моноэфир, содержащий свободную гидроксильную группу, аналогично этиленгликолю подвергается депротонированию с образованием 2-ацилоксиэтилата калия, который затем вступает в обратимую реакцию с МЭЖК (также по механизму AdNE), с образованием ДИЭФ и метилата калия. Параллельно реализуется обратимый маршрут алкоголиза ДИЭФ под действием этиленгликолята калия, приводящий к регенерации МОЭФ. Побочное образование калиевых солей жирных кислот происходит в результате взаимодействия КОН с МЭЖК, МОЭФ и ДИЭФ, соответственно.

В разделе 3.4 выполнено построение кинетической модели алкоголиза метилового эфира капроновой кислоты этиленгликолем в результате реализации плана кинетических экспериментов.

Предложена следующая схема стадий основно-каталитического алкоголиза МЭКК:



где K_i – константа равновесия соответствующих реакций, k_i – константа скорости соответствующей прямой реакции; k_{-i} – константа скорости соответствующей обратной реакции; (I) – этиленгликолят калия; (II) – 2-ацилоксиэтилат калия; (III) – метилат калия.

Экспериментально показано, что гексаноат калия (продукт омыления катализатора) обладает пренебрежимо малым каталитическим эффектом по сравнению с КОН в условиях кинетического исследования, поэтому данная стадия не включена в кинетическую модель.

Параметрическую идентификацию модели выполняли на основе полного массива экспериментальных данных. Интегрирование системы дифференциально-алгебраических уравнений проводили методом Эйлера (метод конечных разностей Ньютона). Поиск

значений констант скоростей и равновесия кинетических выполняли в ПО Microsoft Excel с использованием методом обобщённого приведённого градиента (ОПГ) посредством итеративного последовательного уточнения начальных приближений. Рассчитанные значения констант представлены в Таблице 1.

Таблица 1 – Значения констант скоростей и равновесий, активационных параметров констант скоростей кинетической модели реакции алкоголиза метиловых эфиров капроновой кислоты этиленгликолем

Параметр	Температура, °C			
	40	60	80	95
k_1^a	$0,14 \pm 0,04$	$0,70 \pm 0,18$	$2,50 \pm 0,63$	$4,8 \pm 1,2$
k_{-1}^a	$22,0 \pm 6,3$	120 ± 34	290 ± 83	560 ± 160
k_2^a	$0,40 \pm 0,06$	$1,40 \pm 0,20$	$4,54 \pm 0,68$	$9,5 \pm 1,4$
k_{-2}^a	$35,0 \pm 7,2$	200 ± 43	580 ± 120	1260 ± 260
k_3^a	$0,014 \pm 0,005$	$0,080 \pm 0,016$	$0,22 \pm 0,08$	$0,42 \pm 0,15$
k_{-3}^a	$0,024 \pm 0,005$	$0,12 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,09$	$0,70 \pm 0,15$
K_4	$0,80 \pm 0,11$			
K_5	$0,40 \pm 0,13$			
K_6	$0,035$			
$k_7 - k_9^a$	$0,05$	$0,1$	$0,22$	$0,28$

^a k_i – константа скорости, л/(моль×мин).

^b $\ln A$ – натуральный логарифм предэкспоненциального множителя соответствующей константы скорости.

^c E_a – энергия активации соответствующей константы скорости, кДж/моль.

^d R^2 – коэффициент детерминации температурной зависимости констант в линейной форме уравнения Аррениуса.

Сопоставление экспериментальных и расчетных значений концентраций МЭКК, МОЭФ и ДИЭФ приведено на Рисунке 5. Адекватность разработанной кинетической модели подтверждает линейная корреляция между экспериментальными и расчетными значениями концентраций с угловым коэффициентом, близким к единице, и коэффициентами детерминации (R^2) для МЭКК, МОЭФ и ДИЭФ, составляющими 0.97, 0.99 и 0.98, соответственно.

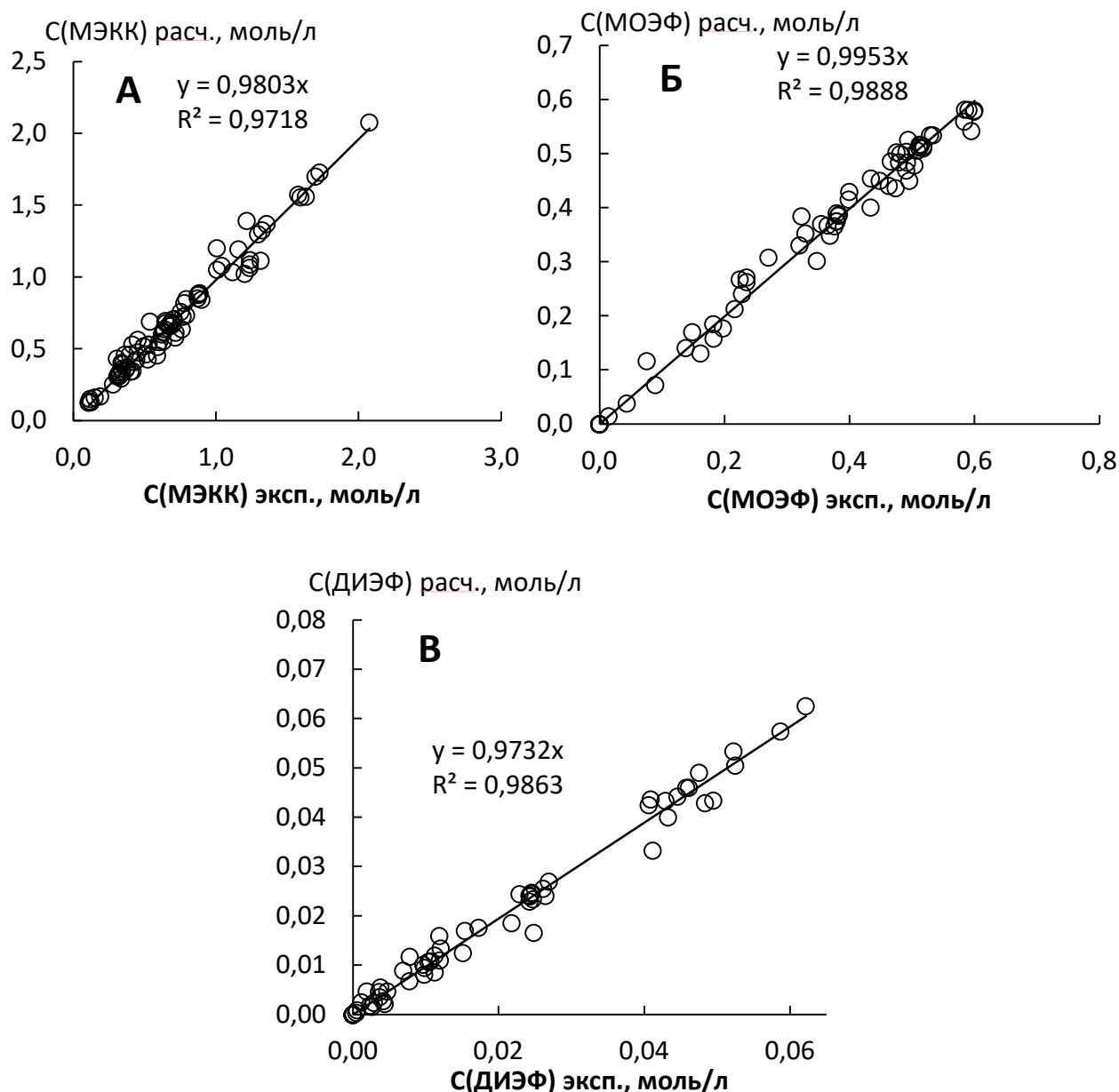


Рисунок 5 – Сопоставление экспериментальных и рассчитанных по кинетической модели (уравнения (39)-(62)) концентраций ключевых веществ:

МЭКК (А), МОЭФ (Б), ДИЭФ (В)

В разделе 3.5 рассмотрена гипотеза о стабилизации циклической формы этиленгликолята калия, которая подтверждается значительным (в 5,0 раз) увеличением константы равновесия по сравнению с теорией Брёнстеда. Аналогичный эффект наблюдается для МОЭФ (в 2,5 раза), выигрыш энергии циклизации которого составляет ~112,9 кДж/моль.

Подобное структурообразование, вероятно, является причиной низких значений констант скоростей k_3 и k_{-3} стадии диспропорционирования. Алкоголят ЭГ перед нуклеофильной атакой диэфира переходит из циклической в линейную форму

(+102 кДж/моль, эндергоническая стадия). После нуклеофильной атаки происходит образование уходящей группы алкоголята моноэфира в виде циклической структуры (-113 кДж/моль, экзергоническая стадия). Циклизация моноэфира обеспечивает энергией следующий элементарный акт диспропорционирования, суммарная $\Delta G = -11$ кДж/моль.

Таким образом, при исследовании процесса необходимо учитывать протекание сопряжения эндергонических и экзергонических реакций с участием алкоголятов.

Далее приводится апробирование полученной ранее кинетической модели применительно к алкоголизу метиловых эфиров жирных кислот этиленгликолем в присутствии и в отсутствии растворителя. Без изменения структуры кинетическая модель показывает высокую сходимость результатов при переходе от МЭКК (С6) к МЭЖК (С18). Параметры кинетической модели алкоголиза МЭЖК в отсутствие растворителя приведены в Таблице 2.

Таблица 2 – Результаты математической обработки экспериментальных данных процесса алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот этиленгликолем в отсутствие растворителя

Параметр	Температура, °C			
	80	100	120	140
k_1^a	$0,050 \pm 0,013$	$0,09 \pm 0,02$	$0,18 \pm 0,05$	$0,50 \pm 0,13$
k_{-1}^a	350 ± 100	550 ± 160	1000 ± 290	1300 ± 370
k_2^a	17 ± 3	30 ± 4	50 ± 7	110 ± 17
k_{-2}^a	$3,5 \pm 0,7$	$8,0 \pm 1,7$	15 ± 3	40 ± 8
k_3^a	$0,20 \pm 0,07$	$0,4 \pm 0,08$	$0,75 \pm 0,27$	$1,8 \pm 0,6$
k_{-3}^a	$0,4 \pm 0,08$	$0,7 \pm 0,12$	$1,5 \pm 0,3$	$3,0 \pm 0,6$
K_4	$0,70 \pm 0,08$			
K_5	$0,60 \pm 0,18$			
K_6	$0,035$			
$k_7 - k_9^a$	$0,25$	$0,35$	$0,45$	$0,65$

^a k_i – константа скорости, л/(моль×мин).

Коэффициенты детерминации R^2 для обоих случаев составляют 0,985 и 0,972, что подтверждает адекватное описание экспериментальных данных.

В главе 4 приведены основные требования к получаемым сложным эфирам жирных кислот и этиленгликоля, рассмотрены способы интенсификации алкоголиза с целью повышения показателей процесса, проведена апробация методов выделения

целевых продуктов, составлена принципиальная технологическая схема с описанием и материальным балансом.

Показано, что производители не предъявляют особых требований по содержанию диэфира жирных кислот и этиленгликоля: его концентрация находится в диапазоне 60 – 99 масс. %. При этом основными показателями качества являются незначительные количества влаги, ЭГ и МЭЖК в составе продукта.

В разделе 4.1 приводятся результаты серий по интенсификации алкоголиза, включающие варьирование порядка подачи реагентов и катализатора в реактор, применение азеотропообразователя, понижение давления и барботаж реакционной массы инертным газом. Оптимальным способом организации процесса является его проведение при повышенной температуре и пониженном давлении. При этом достигаются следующие показатели процесса: конверсия МЭЖК – 98,6%, выход МОЭФ – 22,3% и выход ДИЭФ – 61,7%.

В разделе 4.2 проведена апробация способов выделения целевых продуктов алкоголиза, включающих водную и водно-метанольную экстракцию, вакуумную перегонку реакционной массы и безводную экстракцию. Оптимальным способом выступает безводная экстракция с применением толуола. Способ характеризуется отсутствием водноорганических стоков, низкой остаточной концентрацией ЭГ в фазе эфиров и низкими потерями целевых сложных эфиров.

Для оптимального способа выполнен балансовый эксперимент с составлением материального баланса по стадиям. В результате предложенный вариант организации процесса позволяет снизить расходные нормы катализатора КОН в 2,5 раза: с 26,6 до 10,6 г на 1 кг исходной смеси МЭЖК. При повторном использовании в процессе алкоголиза рециркулируемых фаз этиленгликоля (без их дополнительной переработки) конверсия МЭЖК составляет – 93,3%. Остаточная концентрация этиленгликоля в целевом продукте составляет менее 1,3 масс. %, что полностью удовлетворяет технологическим требованиям.

В разделах 4.3 и 4.4 приведена принципиальная технологическая схема алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот этиленгликолем, включающая реакционный узел и узел выделения сложных эфиров (см. Рисунки 6, 7). Представлены описание и материальный баланс технологической схемы.

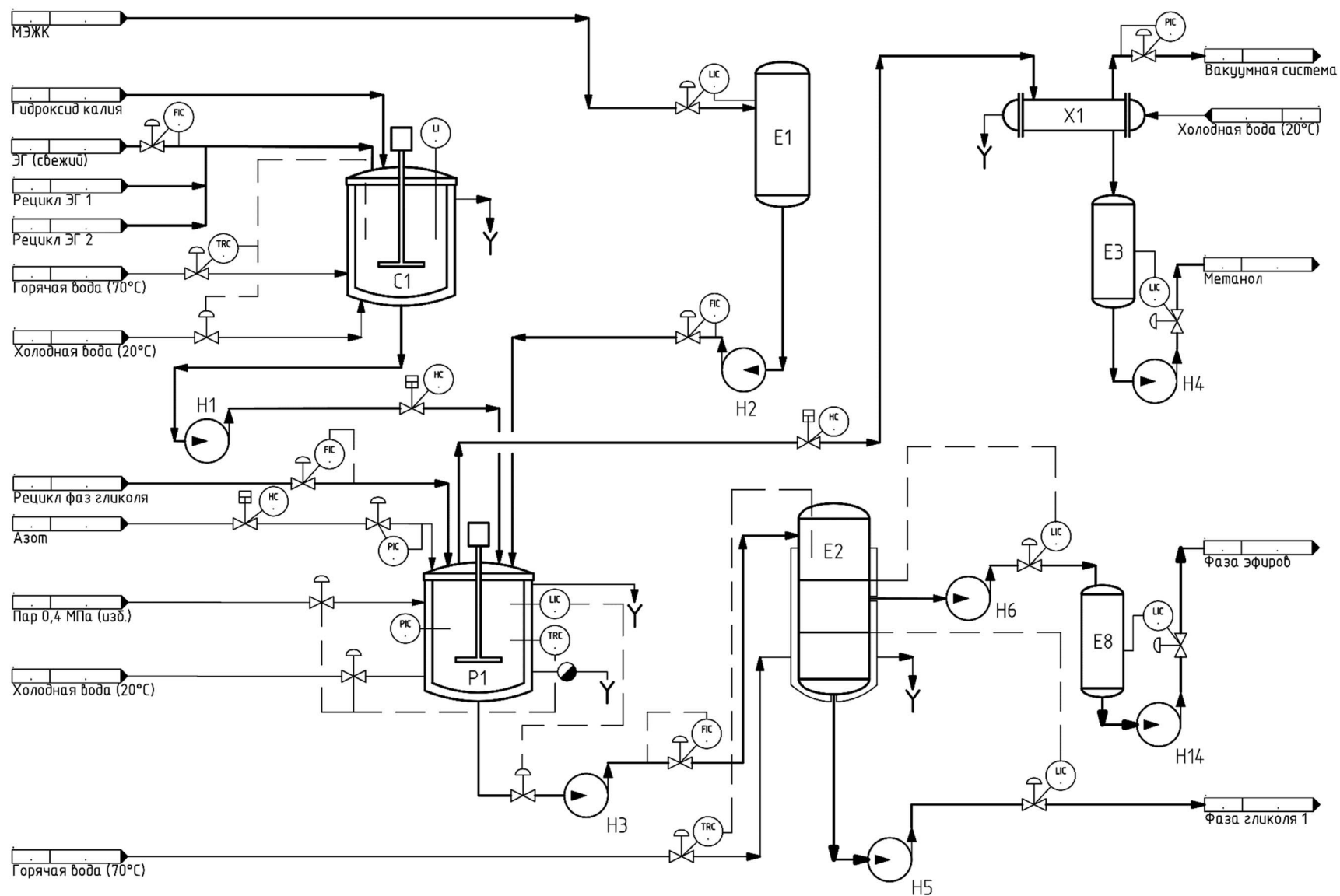


Рисунок 6 – Технологическая схема реакционного узла: E1-E3, E8 – емкости;
H1-H6, H14 – насосы; P1 – реактор; C1 – смеситель; X1 – холодильник

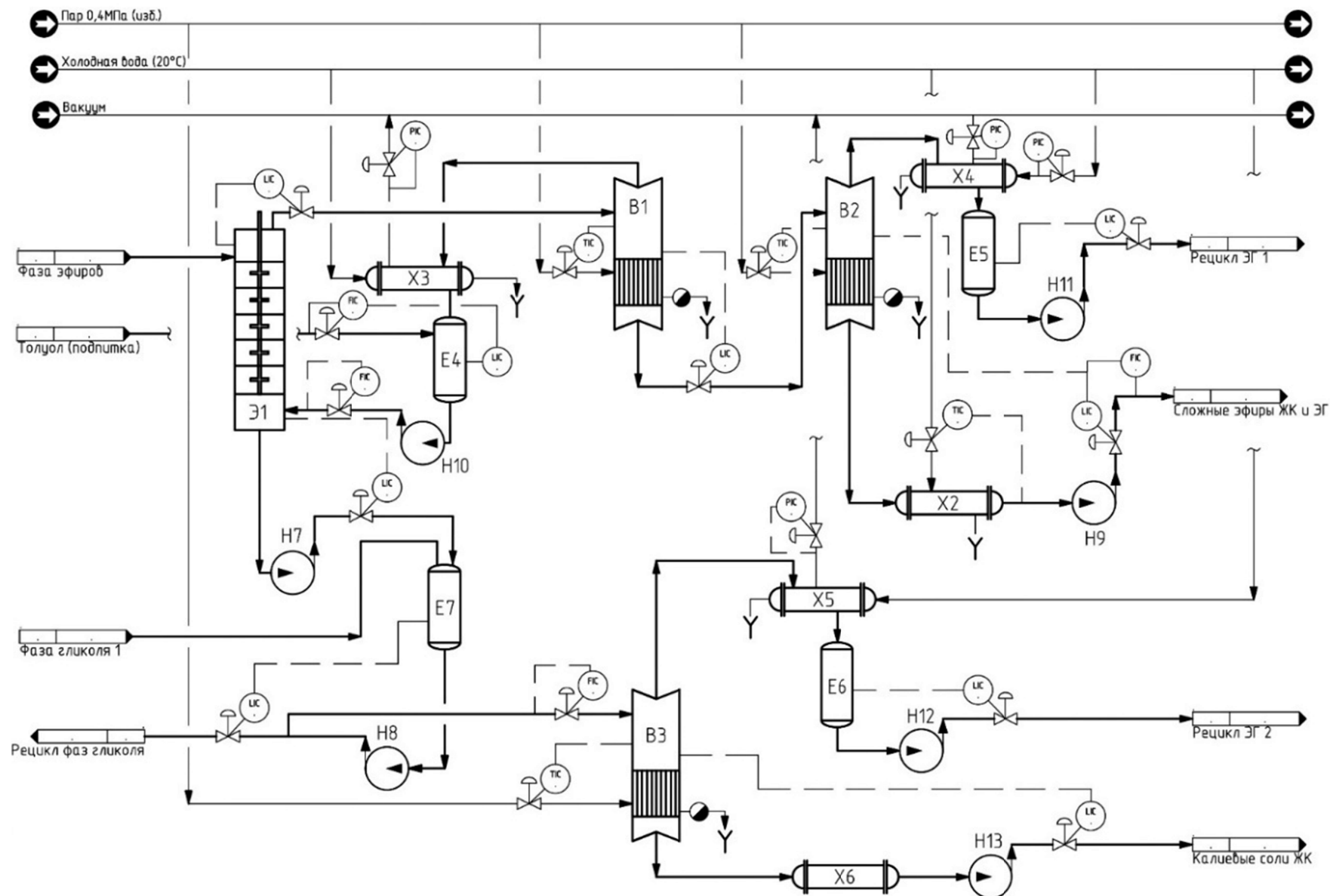


Рисунок 7 – Технологическая схема узла выделения сложных эфиров: В1-В3 – аппараты выпарные; Е4-Е7 – емкости; Н7-Н13 – насосы; Х2-Х6 – холодильник; Э1 – экстрактор

Получаемый продукт представляет собой маслянистую жидкость, включающую смесь моно- и диэфиров этиленгликоля и жирных кислот в массовом отношении 20/80 с минимальным содержанием ЭГ и МЭЖК. Индекс вязкости продукта $VI = 492$ значительно превосходит минеральные масла, что подтверждает широкую область его применения в составе смазочных материалов. Помимо этого, продукт проявляет свойства эмульгатора обратных эмульсий, что подчеркивает значение ГЛБ – 3,9.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам выполненного исследования сделаны следующие **выводы**:

- 1) Установлено и обосновано, что гидроксид калия проявляет наивысшую активность в процессе основно-каталитического алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот этиленгликолем за счёт образования близких к планарным циклических этиленгликолятов калия. Каталитическая активность коррелирует со стабильностью циклических алкоголятов и имеет экстремальный характер в зависимости от размера катиона металла.
- 2) Образование гликолятами щелочных металлов циклических форм, способствующих аккумулярованию энергии, которая может передаваться в различные реакционные системы в виде дополнения к свободной энергии ΔG^0 , может послужить важной теоретической базой для учёта их влияния на протекание сопряжённых экзергонических и эндергонических реакций.
- 3) Разработана и экспериментально обоснована схема химических превращений основно-каталитического алкоголиза метиловых эфиров карбоновых кислот этиленгликолем. Предложена кинетическая модель, учитывающая баланс форм катализатора и его дезактивацию по реакции омыления, а также адекватно описывающая экспериментальные данные в интервале температур 40–95°C.
- 4) Установлен факт проявления каталитической активности калийными солями жирных кислот (мылами) в условиях основно-каталитического алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот
- 5) Предложена технологическая схема получения смеси моно- и диэфиров этиленгликоля и жирных кислот в массовом отношении 20/80. Показано, что данная организация процесса позволяет сократить расходные нормы потребления катализатора КОН в 2,5 раза за счёт организации рецикла непревращённого этиленгликоля при сохранении основных показателей процесса.

Представленные в диссертационном исследовании результаты формируют основу для дальнейшего изучения процессов алкоголиза МЭЖК с диолами различной структуры, разработки макрокинетической модели реактора алкоголиза, составления и испытания композиций на основе сложных эфиров ЖК и диолов для использования в металлообработке, при образовании технических эмульсий, разработке смазывающих материалов широкого спектра областей применения.

Разработанный способ и технологическая схема получения сложных эфиров жирных кислот и этиленгликоля алкоголизом МЭЖК рекомендуется к внедрению производителям сложных эфиров полиолов: АО «Вяземский завод синтетических продуктов» и НПО «Индустрия сервис» и других.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

1. Ибатов Я.А. Алкоголиз метиловых эфиров жирных кислот этиленгликолем в присутствии гидроксида калия / Я.А. Ибатов, С.А. Горбунова, А.С. Качаева, М.С. Воронов, Р.А. Козловский, Ю.П. Сучков // Химическая промышленность сегодня. – 2025. – № 2. – С. 50 – 61. (Chemical Abstracts)

2. Ибатов Я.А. Кинетические закономерности основно-каталитического алкоголиза метиловых эфиров карбоновых кислот этиленгликолем / Я.А. Ибатов, А.С. Гнездилова, М.С. Воронов, В.Н. Сапунов, В.И. Ванчурин, Р.А. Козловский // Химическая промышленность сегодня. – 2026. – № 2. – С. 31 – 42. (Chemical Abstracts)

3. Воронов М.С. Кластер производств химических продуктов на базе растительных масел / М.С. Воронов, В.Н. Сапунов, Р.А. Козловский, Ю.П. Сучков, Д.С. Князев, И.С. Козеева, Е.А. Савельев, **Я.А. Ибатов**, В.Э. Петрова, К.Ш. Якубов, А.С. Качаева, Д.А. Пастухова // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 7-12 октября, 2024, Федеральная территория «Сириус», Россия. Сборник тезисов докладов в 7 томах. – Том 2. – М.: ООО «Адмирал Принт», 2024. – С. 270.

4. Ибатов Я.А. Исследование алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла этиленгликолем / Я.А. Ибатов, А.С. Качаева, С.А. Горбунова, М.С. Воронов // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. – Том XXVIII, №7 (286). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2024. – С. 27 – 29.

5. Ибатов Я.А. Скрининг катализаторов алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла этиленгликолем / Я.А. Ибатов, А.С. Качаева, С.А. Горбунова, М.С. Воронов // Сборник материалов I Международной VII Всероссийской

конференции: секция 2 «Химическая технология органических веществ и нефтехимии», 27-29 октября, 2024, Кемерово, Россия. – Кемерово: ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева». – С. 0218.1 – 0218.4.

6. Кузнецов Д.И. Способы очистки продуктов основно-каталитического алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот и этиленгликоля / Д.И. Кузнецов, **Я.А. Ибатов**, А.Ф. Кульсарин // Материалы международного молодежного научного форума «Ломоносов-2025»: секция «Химия», подсекция «Химическая технология и новые материалы», 11–25 апреля 2025, Москва, Россия. – М.: Издательство «Перо», 2025. – С. 923.

7. Ибатов Я.А. Особенности основно-каталитического алкоголиза метилового эфира капроновой кислоты этиленгликолем / Я.А. Ибатов, А.С. Качаева, С.А. Горбунова, М.С. Воронов, В.Н. Сапунов, Ю.П. Сучков, Д.В. Староверов // ХИМПРЕАКТОР-26. XXVI Международная конференция по химическим реакторам (ХимРеактор-26), Сборник тезисов, (27-31 октября 2025 г., Минск, Республика Беларусь). – Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 2025. – С. 327 – 328.