

Ф. Х. Алиева (д.х.н., доц., зав. лаб.), Р. П. Джафаров (к.т.н., в.н.с.),
Г. Ф. Мамедова (к.х.н., в.н.с.), К. О. Исрафилова (н.с.)

ОПТИМИЗАЦИЯ ВЯЗКОСТНО-ТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева
Министерства науки и образования Азербайджанской Республики, лаборатория «Синтетические масла»
Республика Азербайджан, AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30; email: fatma-aliyeva@mail.ru

F. Kh. Alieva, R. P. Jafarov, G. F. Mammadova, K. O. Israfilova

OPTIMIZATION OF VISCOSITY AND TEMPERATURE PROPERTIES OF COMPOSITIONS BASED ON DICARBOXYLIC ACID ESTERS

Y. H. Mamedaliyev's Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education
30, Prospekt Khodzhalı Str., AZ1025, Baku, Republic of Azerbaijan; e-mail: fatma-aliyeva@mail.ru

Приготовлены смазочные композиции различной концентрации на основе синтезированных диэфиров янтарной и адипиновой кислот с минеральным маслом Т-46. Измерена кинематическая вязкость полученных композиций при температурах 40 и 100 °С. Методом планирования эксперимента определены количественные соотношения, отражающие влияние основных технологических факторов, к числу которых относится соотношение эфиров дикарбоновых кислот (X_1 , моль/моль) и концентрация композиции (X_2 , %), на показатели процесса. Проведена математическая и статистическая обработка экспериментальных данных. Найдены оптимальные значения входных переменных, при которых достигаются максимальные значения выходных параметров.

Ключевые слова: дисперсия; диэфир; индекс вязкости; композиция; математическая модель; оптимизация; регрессия.

Lubricating compositions of various concentrations based on synthesized diesters of succinic and adipic acids with T-46 mineral oil have been prepared. The kinematic viscosity of the resulting compositions was measured at temperatures of 40 and 100 °C. By the method of planning the experiment, quantitative ratios were determined, reflecting the influence of the main technological factors, which include the ratio of dicarboxylic acid esters (X_1 , mol/mol) and the concentration of the composition (X_2 , %), on the process indicators. Mathematical and statistical processing of experimental data has been carried out. The optimal values of the input variables are found, at which the maximum values of the output parameters are achieved.

Key words: composition; diester; dispersion; mathematical model; optimization; regression; viscosity index.

В наши дни второй по величине сегмент синтетического рынка составляют продукты на основе диэфиров и сложных эфиров полиолов. Наличие эфирной группы оказывает влияние на такие их свойства, как термическая стабильность, гидrolитическая стабильность, растворимость, смазывающая способность и биоразлагаемость¹.

Эфиры таких дикарбоновых кислот, как янтарная, адипиновая, малеиновая и себациновая, находят применение в качестве смазок, растворителей и пластификаторов². Масла, полученные из сложных эфиров дикарбоновых кислот, характе-

ризуются низкой температурой замерзания, хорошей термоокислительной стабильностью, низкой летучестью при высоких температурах и хорошими смазывающими свойствами. Использование сложных эфиров карбоновых кислот в качестве компонентов синтетических смазочных масел улучшает их свойства и продлевает эксплуатационный срок двигателей³.

В настоящей работе на основе статистической обработки экспериментальных данных осуществлена оптимизация вязкостно-температурных характеристик композиций сложных эфиров дикарбоновых кислот с минеральным маслом Т-46.

Дата поступления 14.01.23

Материалы и методы

Объектом исследования служили симметричный и несимметричный эфиры янтарной и адипиновой кислот, минеральное масло Т-46.

В наших предыдущих работах ^{4, 5} описаны методы синтеза октилового и гептил-октилового диэфиров янтарной и адипиновой кислот соответственно. Решена задача оптимизации процесса получения полусинтетических масляных композиций на основе синтезированных сложных эфиров дикарбоновых кислот с минеральным маслом Т-46.

Для установления количественных соотношений, отражающих влияние основных факторов технологического режима, к числу которых относится соотношение эфира янтарной и адипиновой кислот (X_1 , моль/моль) и концентрация композиции (X_2 , %) на показатели процесса (Y_1 – показатель вязкости при 40 °С, Y_2 – показатель вязкости при 100 °С, Y_3 – индекс вязкости), был использован метод активного планирования эксперимента с последующей математико-статистической обработкой экспериментальных данных.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены матрица планирования и результаты экспериментов по измерению кинематической вязкости для композиций на основе диоктилового эфира янтарной и гептил-октилового диэфира адипиновой кислоты с минеральным маслом Т-46 (символы «+», «–», «0» – кодированные значения верхнего, нижнего и базового уровней).

Предварительно были выбраны пределы изменений входных переменных:

$$1:0.5 \leq X_1 \leq 1:3 \text{ моль/моль}; 5 \leq X_2 \leq 20 \text{ \%}.$$

Математическое выражение зависимости параметра оптимизации от входных независимых переменных представлено в виде регрессионного уравнения

$$Y_k = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{i \neq j}^n a_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^n a_{ii} X_i^2, \quad (1)$$

Матрица планирования и результаты эксперимента

№ опыта	Входные переменные			Рабочая матрица		Выходные параметры		
	X_1	X_2	$X_1 \cdot X_2$	X_1	X_2	Y_1	Y_2	Y_3
1	+	+	+	3	20	29.3	5.51	127
2	–	+	–	0.5	20	29.2	5.2	108
3	+	–	–	3	5	54.08	7.56	102
4	–	–	+	0.5	5	61.7	7.21	66
5	–	0	0	0.5	12.5	39.28	5.51	63
6	+	0	0	3	12.5	40.44	5.59	62
7	0	–	0	1.75	5	56.88	6.9	67
8	0	+	0	1.75	20	30.21	5.17	99
9	0	0	0	1.75	12.5	41.23	5.89	78

где Y_k – параметр оптимизации;
 X_i, X_j – кодированные обозначения факторов модели;
 n – число факторов;
 a_0 – свободный член в уравнении регрессии;
 a_i, a_{ij} – коэффициенты соответственного линейного эффекта и парного взаимодействия факторов;
 k – число выходных параметров ($k = 3$).

Для определения коэффициентов уравнения (1) была использована программа *S-plus professional* ⁶, разработанная компанией *Mathworks* для автоматизированной математической обработки экспериментально полученных данных, т.е. статистического анализа данных расчета коэффициентов регрессии.

Обработкой экспериментальных данных определены значения коэффициентов уравнения (1) (табл. 2).

Таблица 2

Численные значения коэффициентов уравнения регрессии

Y_k	a_0	a_1	a_2	a_{12}	a_{11}	a_{22}
Y_1	41.44	-1.056	-13.99	1.925	-1.07	2.62
Y_2	13.33	0.123	-5.79	-0.01	-5.68	-5.185
Y_3	165.1	9	11	-4.25	-76.36	-42.16

По значениям линейных коэффициентов можно судить о степени влияния отдельных факторов на критерий оптимизации.

Оценку значимости коэффициентов определяли при помощи критерия Стьюдента

$$t = \frac{a_{ik}}{S_k} \geq t_T, \quad (2)$$

где t_T – табличное значение критерия Стьюдента;
 S_k – дисперсия ошибки коэффициента регрессии, определяемая по формуле:

$$S_k = \sqrt{\frac{S_{k \text{ в о с п р}}^2}{N}}, \quad (3)$$

где N – количество опытов в матрице;

Таблица 1

$S_{k\text{воспр}}^2$ – дисперсия воспроизводимости, определяемая по формуле:

$$S_{k\text{воспр}}^2 = \frac{1}{m-1} \sum_1^m (Y_j^{cp} - Y_j^T)^2, \quad (4)$$

где m – число повторений опытов в центре плана, т.е. на базовом уровне;

Y_j^{cp} и Y_j^T – средние и текущие значения функции отклика в j -м опыте.

Зная средние значения выходных параметров в центре плана $Y_{1cp} = 41.23$, $Y_{2cp} = 5.89$, $Y_{3cp} = 78$ и подставляя их в формулу (4), определили значения дисперсий воспроизводимости: $= 0.063$; $= 0.027$; $= 2.62$. Подставляя числовые значения дисперсий воспроизводимости в формулу (3) определили: $S_1 = 0.15$; $S_2 = 0.03$; $S_3 = 0.92$.

Зная значения S_1 , S_2 , S_3 и подставляя их в формулу (2), определили расчетные значения критерия Стьюдента t для каждого коэффициента.

Расчеты показали, что все коэффициенты уравнения Y_1 значимые, коэффициенты уравнения Y_2 при X_1 и X_{12} незначимые, а в уравнении Y_3 все коэффициенты значимые. С учетом этого уравнения регрессии принимают вид:

$$Y_1 = 41.44 - 1.056X_1 - 13.99X_2 + 1.925X_1X_2 - 1.07X_1^2 + 2.62X_2^2; \quad (5)$$

$$Y_2 = 13.33 - 5.79X_2 - 5.68X_1^2 - 5.185X_2^2; \quad (6)$$

$$Y_3 = 165.1 + 9X_1 + 11X_2 - 4.25X_1X_2 - 76.36X_1^2 - 42.16X_2^2. \quad (7)$$

Гипотезу об адекватности модели (5)–(7) проверяли по критерию Фишера⁷:

$$F_{kp} = \frac{S_{k\text{ост}}^2}{S_{k\text{воспр}}^2} \leq F_{\text{табл}}, \quad (8)$$

где $S_{k\text{ост}}^2$ – остаточная дисперсия, определяемая по формуле:

$$S_{k\text{ост}}^2 = \sum_l^N \frac{(Y_j^p - Y_j^3)^2}{N-l}, \quad (9)$$

где l – число значимых коэффициентов в уравнении регрессии;

Y_j^p , Y_j^3 – расчетные и экспериментальные

значения функции отклика в j -м опыте;

N – количество опытов в матрице.

Подставляя численные значения в уравнения (9) и (8), получили:

$$S_{1\text{ост}}^2 = 1.8; S_{2\text{ост}}^2 = 0.2; S_{3\text{ост}}^2 = 14.3;$$

$$F_{1p} = 16.1; F_{2p} = 6.3; F_{3p} = 15.5$$

Сравнивая значения критерия F_{kp} с табличными при выбранной доверительной вероятности 95% и числах степеней свободы $f_1 = 3$ и $f_2 = 2$, а также $f_1 = 4$ и $f_2 = 2$, видим, что расчетные значения $F_{расч}$ меньше табличного $F_{табл} = 17.1$ и $F_{табл} = 16.5$ соответственно. Это свидетельствует о том, что уравнения (5)–(7) адекватно описывают поверхность отклика. Следовательно, они могут служить статистической моделью закономерностей изменения параметров процесса и их можно использовать при решении задачи оптимизации.

Используя формулы перехода от нормированных переменных X_i к натуральным Z_i путем преобразования получили уравнения в следующем виде:

$$Y_1 = 75.9 - 1.01Z_1 - 3.39Z_2 + 0.205Z_2 - 0.69Z_1^2 + 0.047Z_2^2 \quad (10)$$

$$Y_2 = 6.03 - 0.156Z_1 + 0.158Z_2 - 0.013Z_1^2 - 0.009Z_2^2 \quad (11)$$

$$Y_3 = 121.65 + 0.79Z_1 - 9.24Z_2 - 0.453Z_1Z_2 + 3.45Z_1^2 + 0.46Z_2^2 \quad (12)$$

Задачу оптимизации решали на основе математической модели (10)–(12). Для определения оптимальных значений входных переменных в качестве критерия оптимизации было выбрано максимальное значение индекса вязкости, которое при значениях $Z_1 = 3$ и $Z_2 = 20$ составляет 127⁸. При увеличении значения Z_1 и Z_2 до 3.5 и 21 соответственно получается индекс вязкости $Y_3 = 142$. При значениях $Z_1 = 3.5$ и $Z_2 = 21$ значения $Y_1 = 27.8$, а $Y_2 = 4.65$. Для решения задачи оптимизации использовали программу *Matlab-6.5*⁹.

Литература

1. Мамедъяров М.А., Алиева Ф.Х., Гурбанов Г.Н. Синтетические смазочные масла (структура и свойства). – М.: Научный мир, 2017. – 336 с.
2. Gryglewicz S., Oko F.A. Dicarboxylic acid esters as components of modern synthetic oils // *Industrial Lubrication and Tribology*. – 2005. – V.57, №3. – Pp.128-132.
3. Arukali Sammaiah, Korlipara V. Padmaja, Rachapudi B.N. Prasad. Synthesis and physical properties of novel estolides from dicarboxylic acids and methyl ricinoleate // *European Journal of Lipid Science and Technology*. – 2016. – Pp.488-493.
4. Мамедъяров М.А., Велиева Ф.М., Алиева Ф.Х., Исрафилова К.О. Исследование корреляционной зависимости реакции этерификации янтарной кислоты методом компьютерного моделирования // *Технологии нефти и газа*. – 2020. – №2. – С.16-20.
5. Мамедъяров М.А., Алиева Ф.Х., Ахмедбекова С.Ф., Исрафилова К.О. Изучение процесса синтеза несимметричного гептилоктилового эфира адипиновой кислоты методом ИК-спектроскопии // *Азербайджанское нефтяное хозяйство*. – 2022. – №6-7. – С.57-61.
6. S-plus 2000. Professional Release. Math Soft Inc. USA. 2000.
7. Бондарь А.Г. Математическое моделирование в химической технологии. – Киев: Вища школа, 1973. – 280 с.
8. Васильев Ф.П. Численные методы решения экстремальных задач. – М.: Наука, 1988. – 552 с.
9. Matlab-6.5. The Math Works. Inc. All Rights Reserved / USA, 2000.

References

1. Mamed'yarov M.A., Aliyeva F.KH., Gurbanov G.N. *Sinteticheskiye smazochnyye masla (struktura i svoystvo)* [Synthetic lubricating oils (structure and properties)]. Moscow, Nauchnyi mir Publ., 2017, 336 c.
2. Gryglewicz S., Oko F.A. [Dicarboxylic acid esters as components of modern synthetic oils]. *Industrial Lubrication and Tribology*, 2005, vol.57, no.3, pp.128-132.
3. Arukali Sammaiah, Korlipara V. Padmaja, Rachapudi B.N. Prasad. [Synthesis and physical properties of novel estolides from dicarboxylic acids and methyl ricinoleate]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2016, pp.488-493.
4. Mamed'yarov M.A., Veliyeva F.M., Aliyeva F.KH., Israfilova K.O. *Issledovaniye korrelyatsionnoy zavisimosti reaktsii eterifikatsii yantarnoy kisloty metodom komp'yuternogo modelirovaniya* [Study of the correlation dependence of the esterification reaction of succinic acid by computer simulation]. *Tekhnologii nefti i gaza* [Oil and gas technologies], 2020, no.2, pp.16-20.
5. Mamed'yarov M.A., Aliyeva F.KH., Akhmedbekova S.F., Israfilova K.O. *Izucheniye protsessa sinteza nesimmetrichnogo geptiloktilovogo efira adipinovoy kisloty metodom IK-spektroskopii* [Study of the process of synthesis of unsymmetrical heptyloctyl ester of adipic acid by IR spectroscopy]. *Azerbaydzhanskoye neftyanoye khozyaystvo* [Azerbaijan Oil Industry], 2022, no.6-7, pp.57-61.
6. S-plus 2000. Professional Release. Math Soft Inc. USA. 2000.
7. Bondar' A.G. *Matematicheskoye modelirovaniye v khimicheskoy tekhnologii* [Mathematical modeling in chemical technology]. Kiyev, Vishcha shkola Publ., 1973, 280 c.
8. Vasil'yev F.P. *Chislennyye metody resheniya ekstremal'nykh zadach* [Numerical methods for solving extremal problems]. Moscow, Nauka Publ., 1988, 552 p.
9. Matlab-6.5. The Math Works. Inc. All Rights Reserved / USA, 2000.