

**ПОЛУЧЕНИЕ ОГНЕСТОЙКИХ ЖИДКОСТЕЙ
НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ
ТРИ(ФЕНИЛ-, *пара-трет*-БУТИЛФЕНИЛ)ФОСФАТОВ РЕАКЦИЕЙ
ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ ТРИФЕНИЛФОСФАТА *пара-трет*-БУТИЛФЕНОЛОМ**

© Ю. Г. Носков, Т. Е. Крон, О. Г. Карчевская, Г. А. Корнеева*

ООО «Объединенный центр исследований и разработок»,
119333, г. Москва, Ленинский пр., д. 55/1, стр. 2

* E-mail: KorneevaGA@rn-rdc.ru

Поступила в Редакцию 13 ноября 2019 г.

После доработки 5 апреля 2020 г.

Принята к публикации 17 апреля 2020 г.

Показана возможность регулирования состава смеси трифенилфосфата, (пара-трет-бутилфенил)-дифенилфосфата, ди(пара-трет-бутилфенил)фенилфосфата и три(пара-трет-бутилфенил)фосфата, полученной переэтерификацией трифенилфосфата пара-трет-бутилфенолом. Определено количество пара-трет-бутилфенола, необходимого для переэтерификации трифенилфосфата с образованием смеси фосфатов требуемого состава. Состав фосфатов при необходимости может быть скорректирован путем снижения концентрации трифенилфосфата за счет его селективной отгонки в вакууме.

Ключевые слова: *переэтерификация; трифенилфосфат; пара-трет-бутилфенол; огнестойкие жидкости*

DOI: 10.31857/S0044461820080149

Малотоксичное, биоразлагаемое огнестойкое масло на основе смешанных (*пара-трет*-бутилфенил)-фенилфосфатов находит широкое применение в качестве добавок к полимерам, смазочным материалам, составляет основу большинства жидкостей для гидравлических систем и рабочих смазочных жидкостей, обеспечивая безаварийную эксплуатацию турбин с высокими параметрами рабочей среды, включая энергетические установки атомных электростанций [1–3].

Широкий спектр функционализированных фосфатов, фосфинатов, фосфонатов может быть получен каталитической этерификацией соединений P(O)–ОН трифлатами диарилиодония [4], фенолами при катализе хлоридами кремния [5], при использовании в качестве фосфорилирующего агента белого фосфора

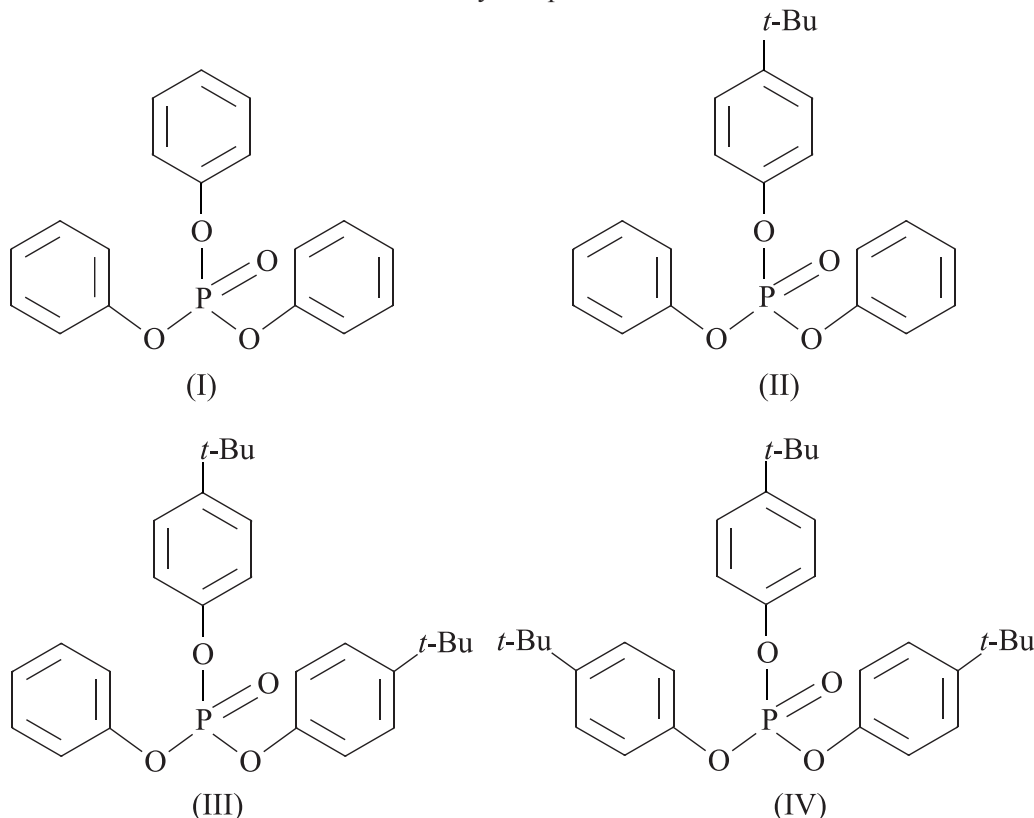
[6], пентаоксида фосфора [7] и производных фосфорилпиридина [8]. В работе [9] сообщалось о получении фосфатов переэтерификацией в присутствии N-гетероциклических карбенов. Однако широкое промышленное использование нашел способ получения триарилфосфатов по химической реакции фенолов с оксихлоридом фосфора:



При получении синтетического огнестойкого бутилированного масла в качестве сырья используют смесь фенола и *пара-трет*-бутилфенола (БФ). При этом образуется равновесная смесь эфиров (I)–(IV) (см. схему) со статистическим распределением компонентов, обычно содержащая (I) в количестве 15–30% (в некоторых случаях – до 50%) [1–3, 10].

Схема

Компоненты бутилированного масла



(I) — трифенилфосфат, (II) — *(пара-трет-бутилфенил)*дифенилфосфат, (III) — ди(*пара-трет-бутилфенил*)-фенилфосфат; (IV) — три(*пара-трет-бутилфенил*)фосфат.

Количественный состав смеси эфиров (I)–(IV) оказывает значительное влияние на физико-химические, эксплуатационные свойства смеси фосфатных эфиров (вязкостно-температурные характеристики, температура застывания, смазывающие свойства, гидролитическая устойчивость, окислительная стабильность, деаэрация и др.) и ее токсикологические характеристики. Обычно его оптимизируют для придания маслу свойств, соответствующих требованиям, предъявляемым к продукту целевого применения.

Доминирующими компонентами в составе масла, применяемого для турбинных систем, являются несимметричные эфиры (II) и (III) при минимальном содержании симметричных фосфатов (I) и (IV) [1–3, 10].

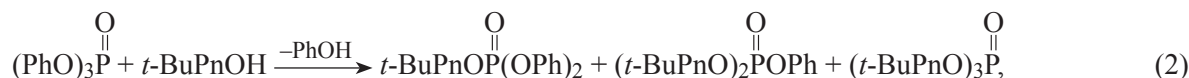
Это связано, в частности, с тем, что трифенилфосфат (I) проявляет низкую гидролитическую стабильность: его присутствие ускоряет процессы деградации фосфатных эфиров под действием влаги [1–3], а

также вызывает нежелательное увеличение времени деаэрации результирующего масла [10]; повышенные концентрации (III) и (IV) приводят к увеличению вязкости композиции [11].

Для снижения содержания трифенилфосфата в четырехкомпонентной смеси (I)–(IV) применяют дистилляцию с использованием пленочного испарителя с отгонкой (I) до его остаточного содержания ~2% с потерей 5–30 мас% исходной смеси [12].

Снизить концентрацию (I) до значения <5% позволяет, кроме того, использование в качестве фосфорилирующего агента дифенилхлорфосфата и (или) фенилдихлорфосфата [10]. Реализация этого способа сопряжена с использованием труднодоступных и легко гидролизующихся хлорфосфатов.

Цель работы — исследование возможности регулирования содержания компонентов смеси триарилфосфатов, образующейся в результате переэтерификации.



где Ph — фенил, Pn — фенилен, *t*-Bu — *трет-бутил*.

Экспериментальная часть

Трифенилфосфат (>99%) получен в ООО РН-ЦИР по способу [13], *пара-трет*-бутилфенол (99.5%, АО ННК, Россия) использовали без дополнительной очистки. Калий углекислый (99%, Acros Organics) предварительно прокаливали до постоянной массы при температуре 200°C. Для нейтрализации реакционных масс использовали соляную кислоту (35–38%, ООО «НеваРеактив», Россия). Количественное определение состава смесей триарилфосфатов проводили методом газовой хроматографии на хроматографе Thermo Finnigan Focus GC с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой ZV 5HT Inferno (30 м × 0.32 мм × 0.25 мкм). Режим работы испарителя: температура 350°C, давление газа-носителя (гелий) на входе в колонку 130 кПа, поток деления 80 мл·мин⁻¹. Режим работы детектора: температура 350°C; расход воздуха 350, водорода — 40, гелия — 30 мл·мин⁻¹. Программирование температуры колонки: начальная температура 60°C (6 мин)—нагрев до 340°C со скоростью 15 град·мин⁻¹—постоянная температура 340°C (10 мин).

Количественный состав смесей рассчитывали по соотношению

$$c_{wi} = \frac{S_i K_i}{\sum_{i=1}^n (S_i K_i)} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где c_{wi} — массовая доля i -того компонента смеси, n — число компонентов, S_i — площадь пика i -того компонента, K_i — относительный фактор отклика i -того компонента.

Факторы отклика K_i : фенол — 0.868, БФ — 0.831, (I) — 1.000, (II) — 0.960, (III) — 0.930, (IV) — 0.910. Типичная хроматограмма смеси триарилфосфатов показана на рис. 1.

Реакцию переэтерификации трифенилфосфата проводили на лабораторной установке, состоящей из кубовой емкости — трехгорлой колбы и обогреваемой насадочной колонки Ø 40 × 360 мм (спиральная насадка Ø 3.5 × 3 мм из проволоки Ø 0.5 мм; сталь 12X18H10T). Для обогрева кубовой емкости использовали колбонагреватель с функцией перемешивания марки CMUA2000/CE Electrothermal. Контроль температуры куба, колонки и паров отгоняющегося фенола осуществляли с помощью термоэлектрических датчиков. Для создания вакуума использовали насос марки Vacuubrand, Германия.

В типичном эксперименте в кубовую емкость помещали 1532.70 г (4.67 моль) трифенилфосфата, 328.45 г (2.186 моль) *пара-трет*-бутилфенола и

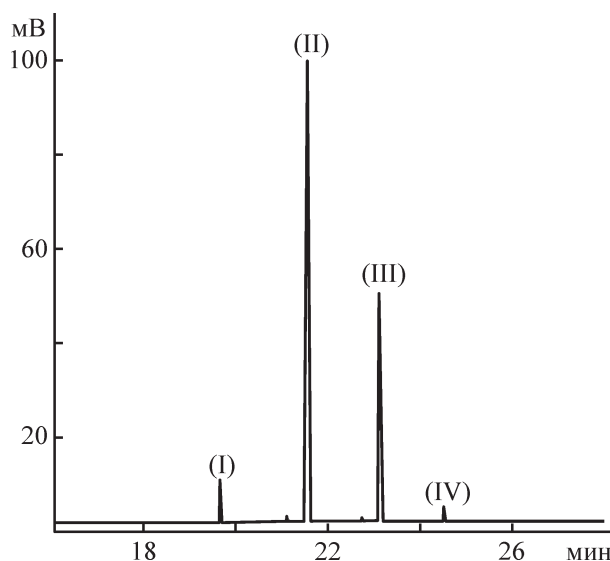


Рис. 1. Типичная хроматограмма смеси арилфосфатных эфиров: (I) — трифенилфосфат, (II) — (*пара-трет*-бутилфенил)дифенилфосфат, (III) — ди(*пара-трет*-бутилфенил)фенилфосфат, (IV) — три(*пара-трет*-бутилфенил)фосфат.

15.18 г (0.110 моль) безводного углекислого калия в качестве катализатора (1 мас% в расчете на трифенилфосфат). Реакцию переэтерификации проводили при остаточном давлении 10 мм рт. ст., непрерывно отгоняя фенол через насадочную колонку. При этом температуру куба повышали от 130 до 220°C с такой скоростью, чтобы температура колонки не превышала температуру кипения фенола при остаточном давлении 10 мм рт. ст. (около 90°C). После отделения основного количества фенола температуру колонки с помощью электрообогрева поднимали до 250°C для более полного удаления остатков фенола с насадки и выдерживали кубовую емкость при 220°C 20 мин для стабилизации равновесия между эфирами (I)–(IV). По завершении отгонки фенола реакционную массу охлаждали до 40–50°C, добавляли для нейтрализации соляную кислоту (2 моль в расчете на взятый углекислый калий) и перемешивали 4 ч. Осадок KCl отфильтровывали и определяли состав реакционной смеси методом газовой хроматографии.

Для выделения огнестойкого масла нейтрализованную реакционную массу подвергали фракционной перегонке с использованием обогреваемой насадочной колонки. В результате фракционирования собирали 894.60 г фракции трифенилфосфата с $T_{кип}$ 235–244°C/10 мм рт. ст. (97 мас%) и 737.66 г целевой фракции огнестойкого масла с $T_{кип}$ 255–287°C/10 мм рт. ст. состава (мас%): (I) — 0.45, (II) — 81.48, (III) — 17.01, (IV) — 1.06, $T_{заст}$ = –18°C, кине-

матическая вязкость при 50°C 26 мм²·с⁻¹, конверсия *пара-трет*-бутилфенола 99.5%. Выделенная фракция трифенилфосфата может быть использована повторно на следующем операционном цикле получения огнестойкого масла. Температуру застывания определяли в соответствии с ГОСТ 20287 метод Б «Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания», кинематическую вязкость — методом ASTM D445 «Стандартный метод определения кинематической вязкости прозрачных и непрозрачных жидкостей (и расчет динамической вязкости)».

Обсуждение результатов

К огнестойким турбинным маслам предъявляются требования по целому ряду показателей. Было установлено [1–3], что для обеспечения гидролитической устойчивости и требуемого показателя деаэрации масла содержание в нем фосфата (I) должно быть ограничено 4–5 мас%. Нормированы также показатели кинематической вязкости (не ниже 23 мм²·с⁻¹ при 50°C) и температуры застывания (не выше –17°C)*. Как оказалось, эти характеристики также напрямую связаны с количественным составом бутилированного масла.

Экспериментальную зависимость температуры застывания и кинематической вязкости от состава масла [массового отношения (II)/(III)] иллюстрирует рис. 2. Эти характеристики существенно зависят от массового отношения основных компонентов (II) и (III): в интервале отношений 1.2–4.0 температура застывания понижается от –11 до –17°C, а кинематическая вязкость, измеренная при 50°C, уменьшается с 37 до 25 мм²·с⁻¹. Из этого следует, что массовое отношение (II)/(III) в составе композиции бутилированного масла, составляющее 4.0–4.5, обеспечивает требуемые (нормируемые) показатели кинематической вязкости и температуры застывания масла. Таким

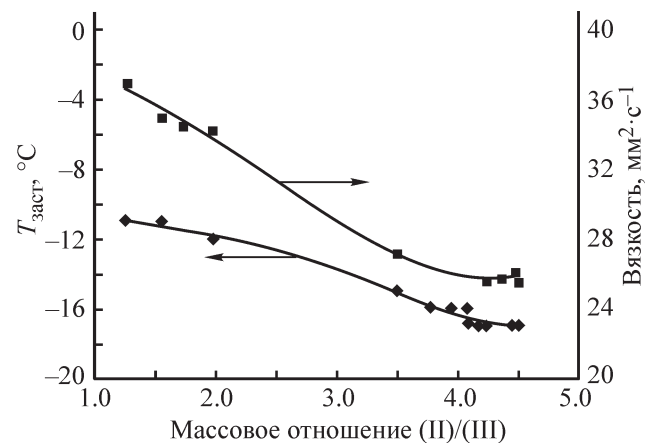
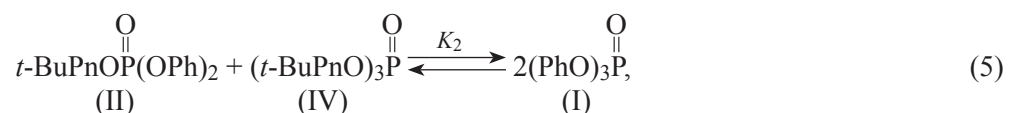
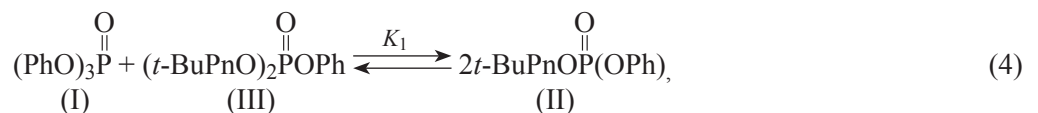


Рис. 2. Зависимость температуры застывания композиции бутилированного масла (I)–(IV) и ее кинематической вязкости (50°C) от массового отношения (II)/(III).

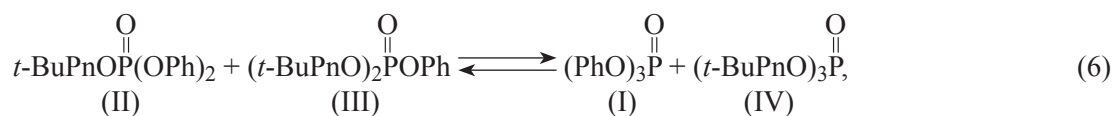
(I) — трифенилфосфат, (II) — (*пара-трет*-бутилфенил)-дифенилфосфат, (III) — ди(*пара-трет*-бутилфенил)фенилфосфат, (IV) — три(*пара-трет*-бутилфенил)фосфат; суммарное содержание (I) + (IV) 3–10 мас%.

образом, основной компонент, составляющий около 70–80 мас% композиции, должен быть представлен эфиром (II).

Катализируемая основаниями реакция взаимодействия (I) с БФ позволяет получать продукты с различной степенью переэтерификации [уравнение (2)]. Доля продуктов (II)–(IV) и их пропорции зависят от соотношения (I) и БФ при загрузке реагентов. После завершения отгонки фенола, который выделяется в эквимольном количестве по отношению к загруженному БФ, образуется равновесная смесь триарилфосфатов (I)–(IV) (см. схему). Равновесие между компонентами (I)–(IV) считают установившимся, если концентрации компонентов смеси остаются неизменными во времени. Установившемуся равновесию в смеси эфиров (I)–(IV) соответствуют следующие уравнения равновесных химических реакций:



* РД ЭО 1.1.2.05.04442016 «Требования к эксплуатации, организации и проведению испытаний трансформаторных и турбинных масел на атомных станциях».



где K_1 и K_2 — константы равновесий реакций (4) и (5) соответственно.

Уравнение (6) является линейно-зависимым [т. е. может быть получено путем сложения уравнений (4) и (5), в связи с чем из дальнейшего рассмотрения исключено].

Тогда состояние равновесия описывает система уравнений (7)–(10), где равновесные концентрации выражены в мольных долях, а $B\Phi_0$ и I_0 — загрузки *пара-трет*-бутилфенола и трифенилфосфата, выраженные в количестве молей:

$$K_1 = \frac{[\text{II}]^2}{[\text{I}] \cdot [\text{III}]}, \quad (7)$$

$$K_2 = \frac{[\text{III}]^2}{[\text{II}] \cdot [\text{IV}]}, \quad (8)$$

$$\frac{B\Phi_0}{I_0} = [\text{II}] + 2[\text{III}] + 3[\text{IV}], \quad (9)$$

$$[\text{I}] + [\text{II}] + [\text{III}] + [\text{IV}] = 1. \quad (10)$$

Уравнение (9) отражает мольное отношение *трет*-бутилфенильных фрагментов (заместителей) к общему количеству эфиров, что равно мольному отношению $B\Phi_0$ к I_0 при загрузке реагентов на стадию переэтерификации. Уравнение (10) — баланс по фосфатным эфирам. Исходя из значений констант

равновесия K_1 и K_2 , можно рассчитать состав равновесной смеси и определить отношение $B\Phi_0/I_0$, необходимое для обеспечения требуемого отношения (II)/(III) в реакционной смеси переэтерификации. Для определения констант равновесия K_1 и K_2 в условиях процесса переэтерификации были экспериментально смоделированы равновесные смеси с различными отношениями фосфатных эфиров (см. таблицу).

По средним значениям констант $K_1 = 2.8639$ и $K_2 = 3.0201$ путем численного решения уравнений (7)–(10) рассчитана зависимость состава реакционной смеси переэтерификации от мольного отношения $B\Phi_0/I_0$. Графически результаты расчета показаны на рис. 3, расчетная зависимость массового отношения (II)/(III) в равновесной реакционной смеси переэтерификации от $B\Phi_0/I_0$ приведена на рис. 4.

При удовлетворительном согласовании расчетных и экспериментальных значений (рис. 3) при постоянной загрузке трифенилфосфата увеличение загрузки БФ приводит к монотонному уменьшению равновесной концентрации (I), увеличению концентраций (III) и (IV), а равновесная концентрация (II) при этом имеет максимум в области мольных отношений $B\Phi_0/I_0$ 0.8–1.0. Массовое отношение (II)/(III) 4.0–4.4, необходимое для получения масла, удовлетворяющего нормативным требованиям к огнестойким турбинным маслам по вязкостно-температурным показателям, достигается при мольном отношении реагентов,

Равновесный состав смесей фосфатов в зависимости от мольного отношения *пара-трет*-бутилфенола и трифенилфосфата и расчетные значения констант равновесия реакций (4), (5)

$B\Phi_0/I_0$, моль/моль	Равновесный состав смеси эфиров, мас%				(II)/(III), г/г	K_1	K_2
	(I)	(II)	(III)	(IV)			
1.060	24.43	41.36	27.12	7.09	1.53	2.5268	2.4674
0.818	35.05	41.69	20.10	3.17	2.07	2.4144	3.0094
0.864	30.99	45.23	21.25	2.54	2.13	3.0390	3.8739
0.689	41.16	42.7	14.83	1.74	2.85	2.8640	2.9446
0.613	45.65	41.02	12.13	1.20	3.38	2.9735	2.9517
0.498	53.46	37.32	8.57	0.65	4.36	2.9747	2.9543
0.497	53.52	37.27	8.57	0.65	4.35	2.9636	2.9924
0.474	55.36	36.10	7.96	0.58	4.54	2.8943	2.9583
0.464	56.00	35.87	7.61	0.52	4.71	2.9549	3.0492
0.468	55.72	36.03	7.71	0.54	4.67	2.9570	3.0295
0.478	55.01	36.40	8.01	0.58	4.54	2.9407	2.906

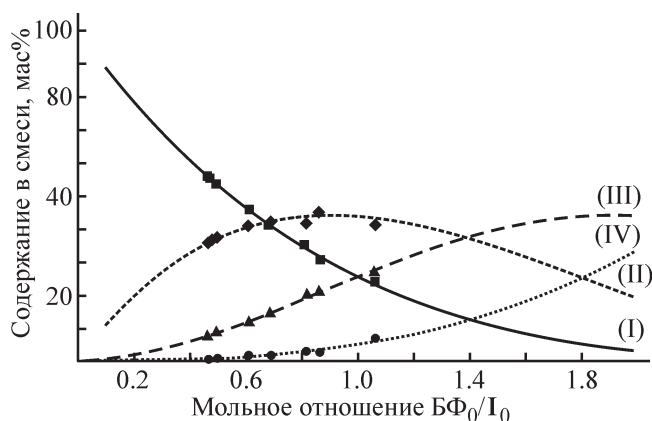


Рис. 3. Зависимость состава равновесной смеси переэтерификации от молярного отношения $B\Phi_0/I_0$.

Точки — эксперимент, линии — расчет по уравнениям (7)–(10).

$B\Phi_0$ — *пара-трет-бутилфенол*, I_0 — трифенилфосфат; (II) — (*пара-трет-бутилфенил*)дифенилфосфат, (III) — ди(*пара-трет-бутилфенил*)фенилфосфат, (IV) — три(*пара-трет-бутилфенил*)фосфат.

взятых в реакцию переэтерификации, $B\Phi_0/I_0 \sim 0.5$ (рис. 4). Однако при этом в равновесной смеси при удовлетворительно низкой (~ 1 мас%) концентрации (IV) трифенилфосфат присутствует в недопустимо высокой (около 53 мас%) концентрации. Снижение концентрации (I) за счет увеличения отношения $B\Phi_0/I_0$ приводит к нежелательному распределению компонентов (II)–(IV) (см. таблицу). Действительно, как показано в [14], при молярном отношении $B\Phi_0/I_0 = 3$ доля непрореагировавшего (I) состав-

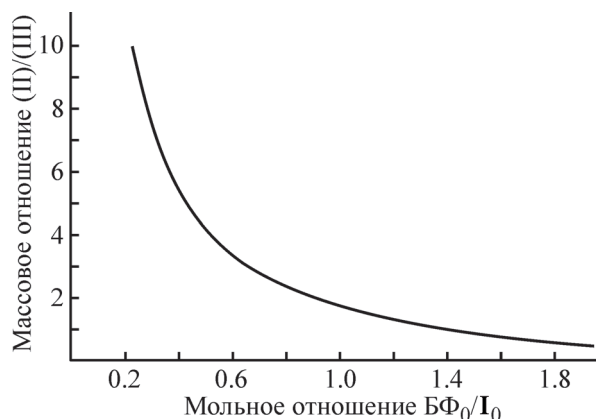


Рис. 4. Расчетная зависимость массового отношения (II)/(III) в равновесной реакционной смеси переэтерификации от молярного отношения $B\Phi_0/I_0$.

$B\Phi_0$ — *пара-трет-бутилфенол*, I_0 — трифенилфосфат; (II) — (*пара-трет-бутилфенил*)дифенилфосфат, (III) — ди(*пара-трет-бутилфенил*)фенилфосфат.

ляет 11 мас%, но при этом наблюдается образование значительного количества (IV) (19 мас%). Избыточный трифенилфосфат после дезактивации катализатора переэтерификации может быть селективно отделен от смеси фосфатов (II)–(IV) до заданного остаточного содержания методом вакуумной ректификации. Например, при заданном остаточном содержании (I) 3 мас% состав масла характеризуется следующим распределением компонентов (мас%): (I) — 3, (II) — 79, (III) — 17, (IV) — 1. Такое масло имеет температуру застывания -18°C и кинематическую вязкость при 50°C $26.3 \text{ мм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [15].

Найденные значения констант равновесия и математическое описание позволяют таким образом рассчитывать оптимальные загрузки реагентов для переэтерификации и получения реакционной смеси заданного состава [заданного отношения фосфатных эфиров (II), (III) и (IV) в результирующем огнестойком масле]. Например, для получения огнестойкого бутилированного масла, аналогичного коммерческому бутилированному маслу для электрогидравлического контроля в системе смазки турбин Fyrquel® EHC Plus [содержание компонентов (мас%): (I) — 0–4, (II) — 32–78, (III) — 10–30, (IV) — 0–10],* расчетное отношение исходных реагентов, взятых на стадию переэтерификации, должно находиться в интервале $B\Phi_0/I_0$ 0.35–0.65 моль/моль (рис. 4). Требуемое остаточное содержание трифенилфосфата достигается удалением его избытка вакуумной ректификацией после нейтрализации катализатора.

Выводы

Показана возможность регулировать состав смеси триарилфосфатов, полученных переэтерификацией трифенилфосфата *пара-трет-бутилфенолом*. Равновесный состав фосфатов при необходимости может быть скорректирован путем снижения концентрации трифенилфосфата за счет его селективной отгонки в вакууме. Значения констант равновесия K_1 и K_2 могут быть использованы для расчета равновесных концентраций компонентов (I)–(IV) и количества *пара-трет-бутилфенола*, необходимого для переэтерификации трифенилфосфата с формированием желательного состава смеси фосфатов.

* Safety data sheet-ICL-IP. Product name FYRQUEL EHC PLUS. <https://pdf4pro.com/amp/view/safety-data-sheet-icl-ip-cae0a.html>

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Носков Юрий Геннадьевич, к.х.н., зав. лаб. ООО «Объединенный центр исследований и разработок», ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0101-2495>

Крон Татьяна Евгеньевна, к.х.н., в.н.с. ООО «Объединенный центр исследований и разработок», ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5861-4142>

Карчевская Ольга Георгиевна, н.с. ООО «Объединенный центр исследований и разработок», ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5382-1262>

Корнеева Галина Александровна, д.х.н., г.н.с. ООО «Объединенный центр исследований и разработок», ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7000-1143>

Список литературы

- [1] Phillips W. D. Phosphate ester hydraulic fluids / Handbook of Hydraulic Fluid Technology / Eds G. E. Totten, V. J. De Negri. London; New York: Taylor & Francis Group, LLC, 2011. Chapter 19. P. 833.
- [2] Phillips W. D., Placek D. C., Marino M. P. Neutral Phosphate Esters // Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants Chemistry and Technology / Ed. L. R. Rudnick. London; New York: Taylor & Francis Group, LLC, 2013. Chapter 4. P. 81–104.
- [3] Hombek R., Buczek M., Marolewski T. Next generation fire resistant fluids // Proceedings of the 48th National Conf. on Fluid Power. 2000, Chicago. P. 65–68.
- [4] Xiong B., Feng X., Zhu L., Chen T., Zhou Y., Au C.-T., Yin S.-F. Direct aerobic oxidative esterification and arylation of P(O)–OH compounds with alcohols and diaryliodonium triflates // ACS Catal. 2015. V. 5. N 2. P. 537–543. <https://doi.org/10.1021/cs501523g>
- [5] Sathe M., Gupta A. K., Kaushik M. P. An efficient method for the esterification of phosphonic and phosphoric acids using silica chloride // Tetrahedron Lett. 2006. V. 47. P. 3107–3109. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2006.02.159>
- [6] Armstrong K. M., Kilian P. Catalytic synthesis of triaryl phosphates from white phosphorus // Eur. J. Inorg. Chem. 2011. P. 2138–2147. <https://doi.org/10.1002/ejic.201100046>
- [7] Kaboudin B., Mostafalu R. Triethylphosphate/Phosphorus pentoxide as an efficient reagent for the phosphorylation of phenols // Phosphorus, sulfur, and silicon and the related elements. 2012. V. 187. N 6. P. 776–780. <http://doi.org/10.1080/10426507.2011.639822>
- [8] Huang H., Ash J., Kang J. Y. Tf₂O-Promoted activating strategy of phosphate analogues: Synthesis of mixed phosphates and phosphinate // Org. Lett. 2018. V. 20. P. 4938–4941. <http://doi.org/10.1021/acs.orglett.8b02073>
- [9] Singh R., Nolan S. P. Synthesis of phosphorus esters by transesterification mediated by N-heterocyclic carbenes (NHCs) // Chem. Commun. 2005. V. 37. N 43. P. 456–458. <http://doi.org/10.1039/b509783e>
- [10] Pat. US 6242631 B1 (publ. 2001). Triaryl phosphate ester composition.
- [11] Pat. US 4139487 A (publ. 1979). Mixed tri-aryl (phenyl and alkylphenyl) phosphate esters.
- [12] Pat. US 5206404 A (publ. 1993). Triaryl phosphate ester composition and process for its preparation.
- [13] Пат. РФ 2669934 (опубл. 2018). Способ получения трифенилфосфата.
- [14] Pat. US 6075158 (publ. 1996). Transesterification process.
- [15] Пат. РФ 2672360 (опубл. 2018). Способ получения основы огнестойкого масла.