

УДК 621.892.21:621.899

**СИНТЕЗ АЛКИЛФЕНОЛА НА МАКРОПОРИСТЫХ СУЛЬФОКАТИОНИТАХ
И ПОЛУЧЕНИЕ НА ЕГО ОСНОВЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
АЛКИЛФЕНОЛЬНЫХ ПРИСАДОК К МОТОРНЫМ МАСЛАМ****К.А. САДОВСКАЯ***(Представлено: канд. хим. наук, доц. С.В. ПОКРОВСКАЯ)*

Сопоставляется каталитическая активность ряда макропористых сульфокатионитов при различных условиях алкилирования фенола тетрамерами пропилена. На основе додецилфенола фосфоросерением синтезирован компонент ВНИИ НП-353, рассмотрен химизм и стадии приготовления полифункциональной присадки ВНИИ НП-715. Приведены результаты аналитического контроля синтезированной присадки.

Алкилфенольные присадки – одни из самых распространенных в настоящее время, что обусловлено широким спектром их эксплуатационных свойств, относительной доступностью исходного сырья и простой технологией по сравнению с производством других присадок. Они придают маслам противокоррозионные, противоизносные и антиокислительные свойства.

Основу всех алкилфенольных присадок составляет алкилфенол (додецилфенол). Его получают путем взаимодействия фенола и тримеров пропилена либо тетрамеров пропилена в присутствии катиообменного катализатора [1].

В качестве объектов исследования взяты предоставленные образцы катализаторов AMBERLYST 15 DRY RESIN, 35 DRY RESIN и 36 DRY RESIN, производитель – DOW (Франция). Компанией «Transnov» SIA предоставлен образец катализатора АКВАСОФТ CAT 103 DR, производитель – Jianguyin Dingol Industrial and Trading Co. Ltd. (Китай). Компанией «PUROLITE S.R.L.» предоставлены образцы Purolite CT169, Purolite CT175, Purolite CT269, производитель – România. Компанией «LANXESS» предоставлен образец Lewatit K2649, производитель – Deutschland GmbH Kennedyplatz (Германия).

Предоставленные образцы ионообменных смол – сильнокислотные полимерные катализаторы, основными компонентами которых являются: диэтилбензол полимер с этинилбензолом и этинилэтилбензолом, сульфированный (AMBERLYST 15 DRY RESIN, 35 DRY RESIN и 36 DRY RESIN), полистирол-сульфоновая кислота (АКВАСОФТ CAT 103 DR); макропористый полистирол с поперечными связями с дивинилбензолом (Purolite CT169, Purolite CT175, Purolite CT269); Lewatit K2649 – сильнокислотная макропористая смола на основе шитого полистирола со сферической формой гранул, содержащей группы сульфокислоты. Продукты предназначены для катализа органических реакций, ионообменных и/или адсорбционных процессов, специально оптимизированы для процессов алкилирования.

Синтез додецилфенола на основе исследуемых катализаторов осуществляли в трёхгорлой реакционной колбе, температурный диапазон 130...150 °С, соотношение фенол : алкен в зависимости от серии эксперимента находился на уровне:

- 2:1 моль/моль, и загрузке катализатора 20% (масс.) по отношению к массе реакционной смеси;
- 4:1 моль/моль, и загрузке катализатора 20% (масс.) по отношению к массе реакционной смеси;
- 4:1 моль/моль, и загрузке катализатора 10% (масс.) по отношению к массе реакционной смеси;
- 6:1 моль/моль, и загрузке катализатора 10% (масс.) по отношению к массе реакционной смеси.

Реперными точками были выбраны следующие показатели:

- 1) концентрация монододецилфенолов;
- 2) концентрация дидодецилфенолов;
- 3) конверсия тетрамеров пропилена

В результате процесса алкилирования фенола тетрамерами пропилена должна достигаться наибольшая конверсия алкенов с наибольшим выходом монододецилфенолов и наименьшим выходом дидодецилфенолов [2]. Результаты исследований отображены в виде диаграмм (рис. 1).

При мольном соотношении фенол:тетрамеры пропилена равном 6:1 моль/моль достигается наибольшая степень конверсии тетрамеров пропилена. По результатам хроматографического анализа можно заключить, что при мольном соотношении фенол:тетрамеры пропилена, равном 6:1 моль/моль, и загрузке катализатора 10% (масс.) по отношению к массе реакционной смеси наибольшая конверсия тетрамеров пропилена достигается при использовании сульфокатионита Amberlyst 36 DRY RESIN, наибольший выход монододецилфенолов – при использовании сульфокатионитов Amberlyst 35 DRY RESIN, наименьший выход дидодецилфенолов – при использовании сульфокатионитов Аквасофт CAT 103 DR; однако применение сульфокатионита Amberlyst 36 DRY RESIN приводит к сочетанию таких свойств,

как: высокий уровень выхода монододецилфенолов с наибольшей конверсией тетрамеров пропилена в сочетании с невысоким содержанием дидодецилфенолов.

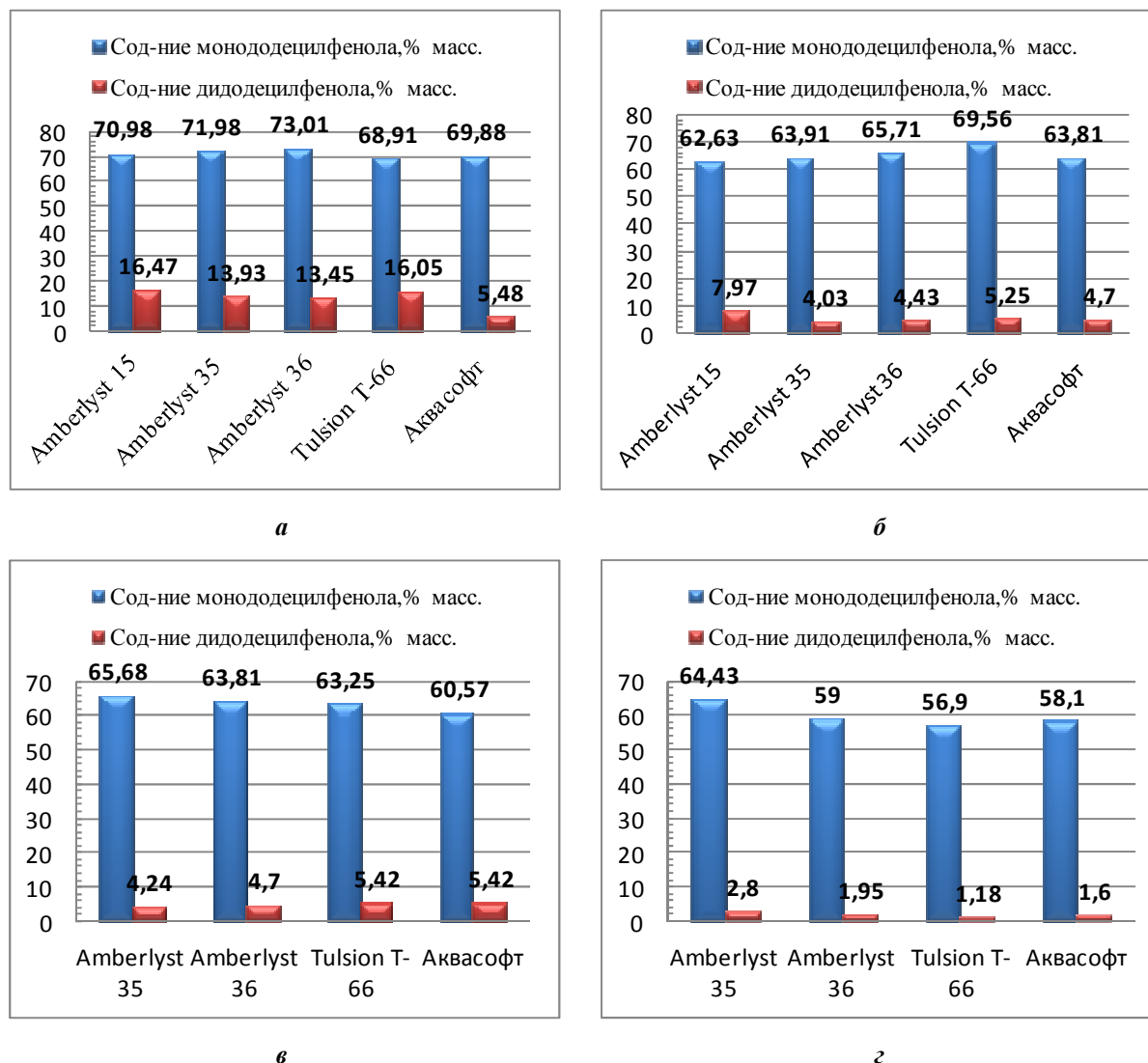


Рисунок 1. – Результаты хроматографического анализа додецилфенола при мольном соотношении фенол:тетрамеры пропилен 2:1 моль/моль и загрузке катализатора 20% (масс.) по отношению к массе реакционной смеси (а); при мольном соотношении фенол:тетрамеры пропилен 4:1 моль/моль и загрузке катализатора 20% (масс.) по отношению к массе реакционной смеси (б); при мольном соотношении фенол:тетрамеры пропилен 4:1 моль/моль и загрузке катализатора 10% (масс.) по отношению к массе реакционной смеси (в); при мольном соотношении фенол:тетрамеры пропилен 6:1 моль/моль и загрузке катализатора 10% (масс.) по отношению к массе реакционной смеси (г)

С целью исследования каталитических свойств ионообменных смол при более низких температурах была проведена дополнительная серия синтезов алкилфенола при следующих условиях:

- температурный режим 70...80 °С и 55...60 °С;
- мольное соотношение фенол:тетрамеры пропилен 6:1 моль/моль;
- загрузка катализатора 10% (масс.) по отношению к массе реакционной смеси;
- продолжительность синтеза 180 минут.

По результатам аналитического контроля можно сделать вывод о том, что при $T = 70...80$ °С, мольном соотношении фенол:тетрамеры пропилен 6:1 моль/моль, загрузке катализатора 10% масс. по отношению к массе реакционной смеси наибольшую конверсию тетрамеров пропилен, выход моно-

додецилфенолов достигаем при использовании катализатора Lanxess Lewatit K2649, выход дидодецилфенолов – приблизительно находится на одном уровне.

При температуре $T = 55...60^{\circ}\text{C}$, мольном соотношении фенол:тетрамеры пропилена 6:1 моль/моль, загрузке катализатора 10% масс. по отношению к массе реакционной смеси наибольшая конверсия тетрамеров пропилена выход монододецилфенолов достигается при использовании Lewatit K2649, выход дидодецилфенолов – приблизительно находится на одном уровне. Применение Lewatit K2649 приводит к сочетанию таких свойств, как: высокий уровень выхода монододецилфенолов с наибольшей конверсией тетрамеров пропилена в сочетании с невысоким содержанием дидодецилфенолов.

Результаты исследований отображены в виде диаграмм (см. рис. 2).

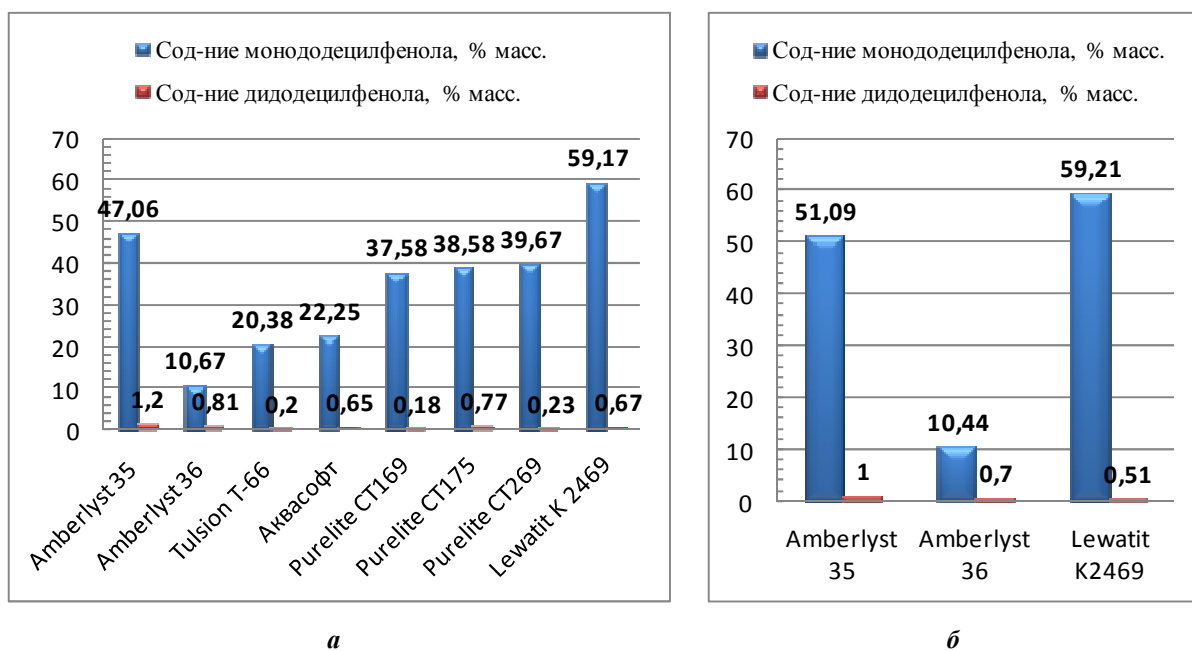
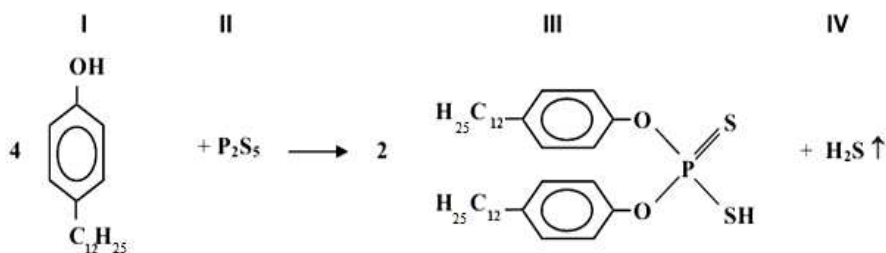


Рисунок 2. – Результаты хроматографического анализа додецилфенола при мольном соотношении фенол:тетрамеры пропилена 6:1 моль/моль и загрузке катализатора 10% масс. по отношению к массе реакционной смеси при температуре 70...80 °C (а), при температуре 55...60 °C (б)

На основе додецилфенола получают фосфоросернием компонент ВНИИ НП-353. Химизм процесса [3] выглядит следующим образом:



При проведении синтеза компонента ВНИИ НП-353 в лабораторных условиях регистрировалась температура рубашки реактора и температура смеси.

На рисунке 3 изображен график, иллюстрирующий изменение температуры рубашки реактора и температуры реакционной смеси от заданной температуры в процессе приготовления компонента.

В течение 20...30 минут реактор продувают азотом, загружают додецилфенол в определенном количестве. На графике (см. рис. 3) первая точка показывает загрузку пентасернистого фосфора при температуре 48 °C; зона 1 графика отображает нагрев реакционной смеси до 107 °C в течение 2 часов; зона 2 – выдержку реакционной смеси при конечной температуре 110 °C в течение 3 часов; зона 3 – нагрев смеси при конечной температуре 124 °C на протяжении 90 минут; зона 4 – выдержку реакционной смеси в течение

ние 5 часов при конечной температуре 129 °С; зона 5 – зону охлаждения и слива смеси для аналитического контроля.

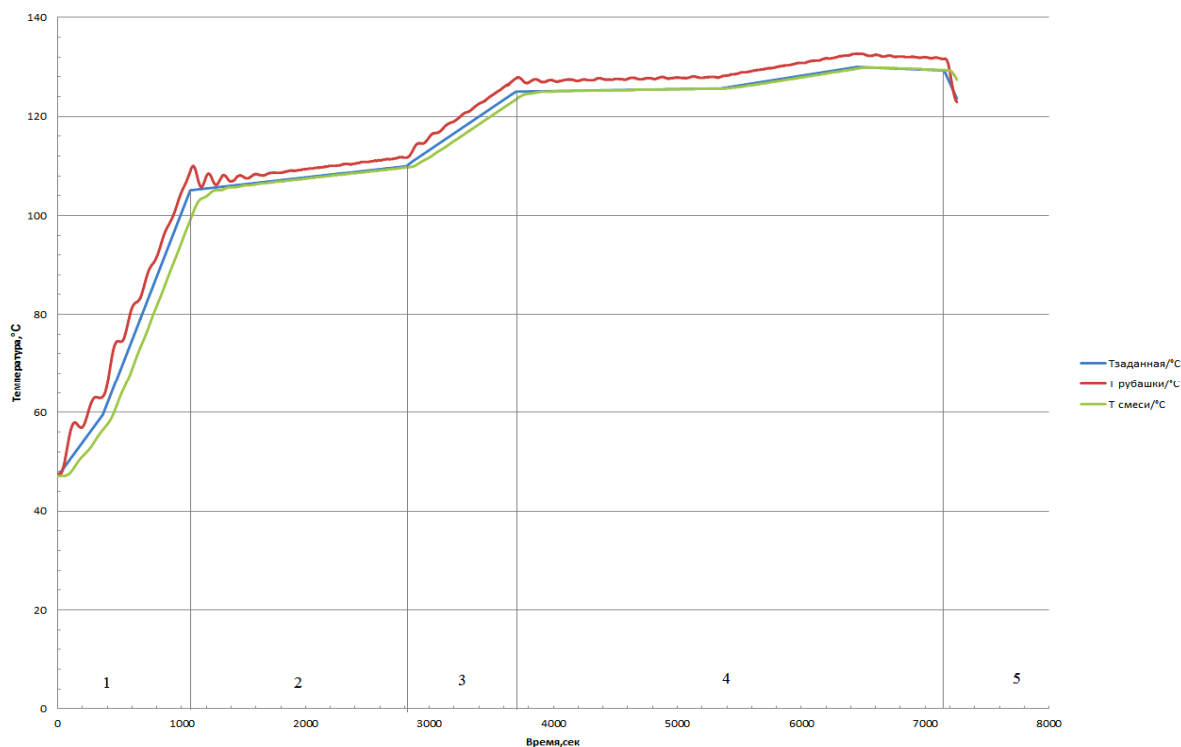


Рисунок 3. – Процесс приготовления компонента ВНИИ НП-353

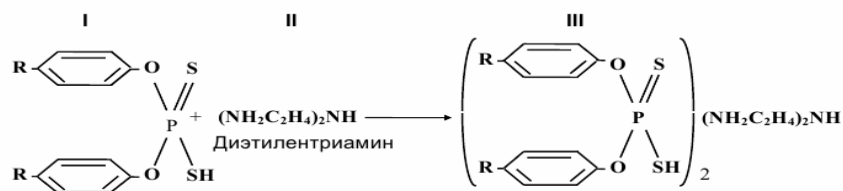
Контролируют качество полученного компонента ВНИИ НП-353 по кислотному числу.

Кислотное число-количество щёлочи, выраженное в миллиграммах гидроксида калия (КОН) на 1 г образца, необходимое для потенциометрического титрования испытуемой массы в определенном растворителе от начального показания измерительного прибора до показания свежеприготовленного щелочного неводного буферного раствора.

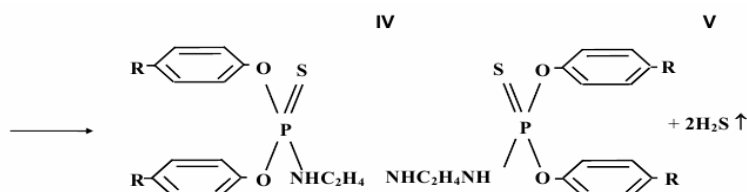
Кислотное число должно быть не менее 80 мг КОН/г, для полученного компонента ВНИИ НП-353 оно равняется 83,4 мг КОН/г, что соответствует требованиям.

Компонент ВНИИ НП-353 обладает антиокислительными свойствами, обуславливает наличие серы и дополняется противокоррозионным свойством фосфора. Однако для повышения эксплуатационных свойств и усиления синергизма различных компонентов и функциональных групп был проведен 2 этап – амминирование дидодецилфенилдитиофосфорной кислоты.

Процесс получения присадки ВНИИ НП-715 заключается во взаимодействии компонента ВНИИ-353 (дидодецилфенилдитиофосфорной кислоты) с ДЭТА по реакции:



При нагревании амин III переходит в амид IV с выделением сероводорода:



Готовая присадка ВНИИ НП-715 представляет собой раствор смеси амида и аминной соли в масле-разбавителе [3]. При проведении синтеза ВНИИ НП-715 в лабораторных условиях регистрировалась температура рубашки реактора и температура смеси.

На рисунке 4 изображен график, как изменялась температура рубашки реактора и температура реакционной смеси от заданной температуры в процессе приготовления компонента.

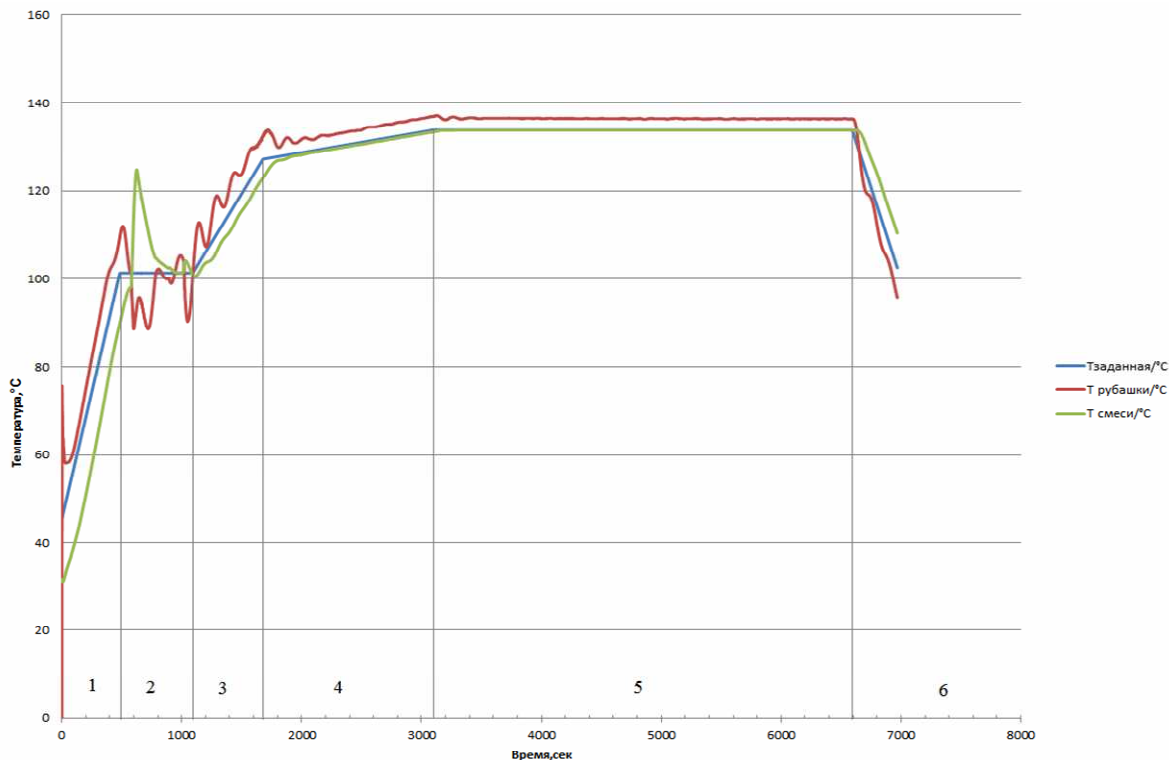


Рисунок. 4 – Процесс приготовления присадки ВНИИ НП-715

В зоне 1 происходит загрузка компонента ВНИИ НП-353, масла-разбавителя в течение 30 минут и одновременно нагрев смеси. В зоне 2 происходит только нагрев до 104 °С в течение 1 часа. После достижения температуры в реакторе 95...105 °С подают азот. В 3-й зоне – загрузка ДЭТА в течение 50 минут и одновременно нагрев. В 4-й зоне – нагрев смеси до конечной температуры 135 °С. В 5-й зоне – выдержка реакционной смеси в течение 5 часов, конечная температура 139 °С. В 6-й зоне – охлаждение. Затем отбирают пробу для аналитического контроля.

Присадка ВНИИ НП-715 представляет собой аминную соль диалкифенилдитиофосфорной кислоты в минеральном масле. Она полифункциональна. В присадке ВНИИ НП-715 присутствуют органические соединения, содержащие одновременно серу, азот и фосфор. Совместное содержание этих элементов придает присадке широкий спектр эксплуатационных свойств: противозадирные, противоизносные, антиокислительные, антикоррозионные [4].

Результаты аналитического контроля качества ВНИИ НП-715 приведены в таблице.

Таблица – Результаты аналитического контроля качества

№	Показатель	Норма	Значение синтезированной присадки	Метод испытания
1	Внешний вид	Тёмно-коричневая маслянистая прозрачная жидкость	Соответств.	По п. 4.2 ТУ 38.1011226-89
2	Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	не ниже 27,00	63,36	ГОСТ 33-2000
3	Содержание серы, %	не менее 2,80	5,68	ГОСТ 1431-85
4	Содержание фосфора, %	не менее 2,100	2,56	ГОСТ 9827

Окончание таблицы

№	Показатель	Норма	Значение синтезированной присадки	Метод испытания
5	Содержание азота, % масс.	не менее 1,90	1,9	Приложение 1 ТУ 38.1011226-89
6	Содержание механических примесей, %	не более 0,1000	0,048	ГОСТ 6370-83
7	Температура вспышки в открытом тигле, °С	не ниже 160	180	ГОСТ 4333-87
8	Растворимость в масле	полная	полная	По п. 4.3 ТУ 38.1011226-89
9	Цвет, единицы ЦНТ	не более 5,0	1	ГОСТ 20284-74
10	Содержание воды, % масс.	не более 0,100	0,03	ГОСТ 2477-65
11	Коррозионность на пластинке Рв	отсутствие	отсутствие	ГОСТ 20502-75
12	Плотность при 60 °С, г/см ³	не нормируется	942,1	ГОСТ 3900-85

Результаты проведенного исследования позволяют сделать следующие **выводы**:

- выбор того или иного катализатора определяется величиной желаемого выхода того или иного продукта, степенью конверсии сырья, мольным соотношением сырьевых компонентов и загружаемым количеством катализатора;

- наибольшая конверсия тетрамеров пропилена достигается при мольном соотношении фенол: тетрамеры пропилена, равном 6:1 моль/моль;

- при температурном режиме алкилирования 130...150 °С все катализаторы в целом проявляют близкие по своей эффективности свойства; но Amberlyst 35 DRY RESIN и 36 DRY RESIN имеют наибольшую степень конверсии пропилена, наиболее высокий выход монододецилфенолов;

- при одинаковых мольных соотношениях степень конверсии сырья уменьшается с понижением температурного режима ведения синтеза. Так, при 70...80°С наибольшая конверсия тетрамеров пропилена и наиболее высокий выход монододецилфенола достигаются при применении катализатора Amberlyst 35 DRY RESIN и Lewatit K2649, а при 55...60°С наибольшая конверсия тетрамеров пропилена и высокий выход монододецилфенола одновременно с низким выходом дидодецилфенола достигается при применении Lewatit K2649;

- на основе додецилфенола, синтезированного алкилированием фенола тетрамерами пропилена на сульфокатионите Lanxess Lewatit K2649, можно получить полифункциональную присадку, соответствующую всем требованиям НТД.

ЛИТЕРАТУРА

1. Производство присадок и пакетов присадок к моторным масла (на примере ООО «ЛЛК-Нафтан»): учеб.-метод. компл. для студентов специальности 48 01 03 по дисциплине «Специальные технологии переработки природных энергоносителей» / С.В. Покровская [и др.]. – Новополюк : ПГУ, 2013. – 95 с.
2. Чернышов, Д.А. Закономерности алкилирования фенола линейными (C₉–C₁₆) алканами на макропористых сульфокатионитах : дис. ... канд. техн. наук / Д.А. Чернышов. – Самара, 2013. – 148 с.
3. Промышленный технологический регламент по процессам производства дитиофосфорных присадок в цехе алкилфенольных присадок ООО «ЛЛК-Нафтан».
4. Кулиев, А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам / А.М. Кулиев. – 2-е изд., перераб. – Л. : Химия, 1985. – 312 с.