

А. Т. МАСЕНОВА

СИНТЕЗ ПРИСАДОК МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ К ОТРАБОТАННЫМ СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ

В Казахстане нелегально сбрасывается на почву и в водоемы до 70% всех отработанных масел. Исследования показали, что более 30% отработанного масла можно вернуть обратно в эксплуатацию [1–3]. Для этого необходимо очистить его, а затем легировать присадками. В настоящее время присадки к топливам и смазочным маслам завозятся из России по высокой цене (в среднем 2000 \$/т) и из дальнего зарубежья по более дорогим ценам. В Казахстане присадки не производятся. В то же время в республике имеется сырье в больших количествах, из которого можно производить присадки.

Целью статьи является разработка синтеза компонентов многофункциональных присадок к очищенным отработанным смазочным маслам на основе сырья Казахстана.

В КазНИТИЭР (г. Алексеевка Акмолинской области) разработана технология и собрана установка для очистки отработанных масел, которые после смешения с присадками можно возвращать в эксплуатацию. Для этих очищенных масел разработан синтез трех компонентов присадок – антиокислительного, антиизносного и диспергирующего действия.

Синтез антиокислительного компонента присадок. В качестве присадок исследовались почти все классы органических соединений, содержащих различные функциональные группы и элементы, однако только немногие из них проявили эффективность при добавлении в топлива. Применение азотсодержащих присадок оказывает антиокислительное и стабилизирующее действие на топливо [4].

п-оксиdifениламин, одна из самых эффективных присадок антиокислительного действия, синтезируется конденсацией анилина и п-аминофенола, которые образуются нитрованием ароматических углеводородов коксохимического производства до нитросоединений [5, 6], далее подвергают их гидрированию до аминов [7]. Синтез п-оксиdifениламина состоит из трех этапов:

1. *Процесс нитрования бензола и фенола с получением нитробензола и нитрофенола.* В промышленности нитросоединения получают нитрованием ароматических углеводородов классическим методом – нитрующей смесью концентрированных азотной и серной кислот, что является экологически опасным и высококоррозийным процессом.

При нитровании бензола и фенола осуществляли замену жидкого кислотного катализатора – серной кислоты на другие менее агрессивные кислоты, такие, как уксусная, ортофосфорная и трифторуксусная.

Нитрование проводили в стеклянном нитраторе объемом 100 см³ периодического действия, снабженном мешалкой и пробоотборником. Варьировали соотношение кислот и температуру реакции (табл. 1). Нитрование по классическому методу показало выход нитробензола 85%. По убыванию выхода нитробензола кислоты можно расположить в ряд: H₃PO₄ > CH₃COOH > CF₃COOH. Наибольший выход нитробензола 87% показан для смеси HNO₃ + H₃PO₄.

Следует отметить, что соотношение кислот также влияет на выход нитросоединения, причем по-разному для всех использованных кислот, но в основном наибольший выход нитробензола наблюдается при соотношении кислот 33%:67% (см. табл. 1). При изменении температуры от комнатной до 35°C выход нитробензола возрастает: для смеси азотной и уксусной кислот от 60 до 69%.

Фенол нитруется легче бензола, что объясняется электронным строением ароматического кольца этих соединений.

Таблица 1. Нитрование бензола различными кислотами

Кислоты	Соотношение, %	T, °C	Выход нитробензола, %
HNO ₃ + CF ₃ COOH	HNO ₃ + CH ₃ COOH		
	50:50	25	60
	33:67	35	76
	20:80	35	73
	50:50	35	52
	33:67	35	73
	20:80	35	78
	HNO ₃ + H ₃ PO ₄		
	50:50	35	87
33:67	35	82	
20:80	35	84	
HNO ₃ + H ₂ SO ₄			
50:50	25	79	
33:67	35	85	

Кроме моонитросоединений в катализате также обнаруживаются и динитросоединения от 1 до 7% в зависимости от исходного соединения.

В процессе нитрования бензола и фенола синтезированы нитросоединения с выходом до 90%. В качестве катализатора используется 85–89% фосфорная кислота. Нароботаны опытные партии (0,5 кг) нитробензола и нитрофенола. Анализ полученного продукта проводили методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-80 с пламенно-ионизационным детектором.

2. *Процесс гидрирования нитробензола и нитрофенола до анилина и п-аминофенола.* Аминосоединения производились в промышленности некатали-тическим методом – восстановлением нитросоединений железными стружками в кислой среде, недостатками которого являются большие расходы сырья, длительность процесса, сложность выделения продукта и его низкое качество, большое количество отходов и сточных вод. Применение каталитического способа повышает производительность и экологическую чистоту процесса.

Каталитическое восстановление нитробензола и нитрофенола при повышенных давлениях водорода проводили на кинетической установке высокого давления (автоклав Вишневого объемом 300 см³) с герметичным электроприводом и турбинной мешалкой, вращающейся со скоростью 2800 об/мин с интенсивность перемешивания 40 тыс.Re. Опыты проводились в изобарно-изотермическом режиме. Растворитель – изопропанол. Количество катализатора – 5–6% от веса нитросоединения.

Гидрирование нитросоединений проводилось на нанесенных катализаторах на основе Pd как наиболее эффективных катализаторах. Исследования осуществлялись в двух направлениях: подбор носителя и модифицирование активной фазы переходными металлами. Изучено гидрирование нитробензола на палладиевых катализаторах, нанесенных на цеолиты HY, HZSM-5, MCM-41, и проведено сравнение с Pd/Al₂O₃ (табл. 2). Нанесение палладия на цеолиты приводит к резкому снижению скорости реакции и увеличению продолжительности процесса, за исключением HY. По уменьшению активности эти катализаторы располагаются в ряд: Pd/Al₂O₃>Pd/HY>Pd/HZSM-5>Pd/MCM-41.

На Pd/Al₂O₃ и Pd/HZSM-5 нитробензол селективно превращается в анилин с выходом 100%. На HY и MCM-41 идет частичное гидрирование ароматического кольца и в продуктах обнаруживается до 7% циклогексиламина (см. табл. 2).

Хотя активность цеолитсодержащих катализаторов меньше, чем нанесенных на оксид алюминия, стабильность их превышает последний. Так внесение дополнительных навесок на одну навеску катализатора не изменяет скорости реакции: на HY до 12 навесок, на HZSM-5 – 10, а на MCM-41 – 9 навесок нитробензола.

Таблица 2. Гидрирование нитробензола на Pd-катализаторах при 1,0 МПа и 298 К

см ³ /мин	Катализатор		Скорость,	
	Продолжительность, мин	циклогексиламина	Выход, %	анилина
4% Pd/Al ₂ O ₃	225	5	100	–
4% Pd/HY	202	7	93	7
4% Pd/HZSM-5	62	32	100	–
4% Pd/MCM-41	53	35	97	3
1% Pd/Al ₂ O ₃	58	20	100	–
1% Pd/HY	48	30	99	1
1% Pd/HZSM-5	25	75	100	–
1% Pd/MCM-41	18	98	99	1

В качестве модификаторов были выбраны более доступные, дешевые переходные металлы Fe, Ni, Cu, Cr, Ce, приготовленные совместным осаждением солей этих металлов на носитель. Соотношение активная фаза:модификатор изменялось от 1:9 до 9:1. За исключением Ni и Cr увеличение содержания металла выше 2–3 приводит к подавлению реакции в условиях эксперимента. Наименее активной добавкой оказалась медь, а наиболее активными – никель и хром. Модифицированные катализаторы по активности можно расположить в следующий ряд: Pd/Al₂O₃>Pd-Cr/Al₂O₃, Pd-Ni/Al₂O₃>Pd-Ce/Al₂O₃>Pd-Fe/Al₂O₃, Pd-Cu/ Al₂O₃.

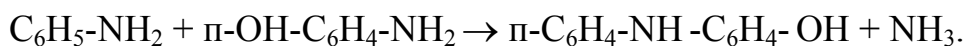
Восстановлением нитробензола на самом активном катализаторе 1% Pd/HZSM-5 в жидкой фазе анилин синтезируется с выходом 99–100%.

По двум этапам (нитрование и гидрирование) приводим материальный баланс (табл. 3). Емкость нитратора – 100 см³, емкость автоклава – 300 см³, T – 100°C (нитрование), 25°C (гидрирование). Продолжительность нитрования 70 мин, гидрирования – 50 мин. Конверсия бензола – 74%, выход нитробензола – 72%, конверсия нитробензола – 100%, выход анилина – 99%.

Таблица 3. Материальный баланс нитрования и гидрирования

Использовано за 1 цикл	Получено за 1 цикл
Бензол – 28,0 г	Нитробензол – 49,0 г
Этанол – 50,0 г	Анилин – 36,0 г
HZSM-5 – 0,5 г	Этанол – 45,0 г
PdCl ₂ – 0,0044 г	Потери при реакции – 2,43 г
RhCl ₃ 3H ₂ O – 0,0683 г	HZSM-5 – 0,5 г
Na ₂ CO ₃ 10H ₂ O – 1,5 г	PdCl ₂ – 0,0044 г
Cr(NO ₃) ₃ – 34,0 г	RhCl ₃ 3H ₂ O – 0,0683 г
H ₂ – 26,0 г	Na ₂ CO ₃ 10H ₂ O – 1,5 г
	Cr ₂ O ₃ – 7,0 г
Итого 100%	Итого 100%

3. Синтез *p*-оксидифениламина осуществляется конденсацией анилина и *p*-аминофенола по реакции:



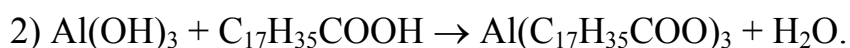
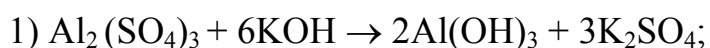
В течение 2–3 ч в реактор добавляется дробно анилин до достижения мольного соотношения *p*-аминофенол:анилин 1:2,05(2,5) при повышении температуры со скоростью 3–10°С/ч. до 120°С. Непрореагировавший анилин отгоняется. В виде первой фракции из дистиллята удаляется побочный продукт – дифениламин, в виде второй – *p*-оксидифениламин в смеси с непрореагировавшим анилином, в виде третьей фракции – *N,N'*-дифенил-*p*-фенилендиамин. Целевой продукт – *p*-оксидифениламин выделяется из реакционной массы путем кристаллизации из растворителя, выход – до 85%.

Синтез антиизносного и диспергирующего компонентов присадок. Взаимодействие присадок с металлической поверхностью двигателя приводит к образованию защитной пленки, обеспечивающей противокоррозионные и противоизносные свойства [4]. Наличие в составе присадок металлов, таких, как кальций, магний, медь, барий и др., нейтрализует образующиеся продукты окисления масел и диспергирует

различные отложения в масле. Разработан синтез Li, Ca, Ba, Al, Cu, Ni солей жирных кислот соапстока на базе отходов масложиркомбинатов. Соли металлов и порошки меди, железа, кальция, бария и др. тоже имеются в Казахстане.

Соапсток хлопкового масла имеет состав жирных кислот: миристиновая C₁₄, пальмитиновая C₁₅, стеариновая C₁₆, олеиновая C₁₇, линолевая C₁₈. Показатели: 1) йодное число – 108, 2) кислотное число – 0,5, 3) влажность – 0,20, 4) содержание жирных кислот, %: пальмитиновая и др. до C₁₄₋₂₂ – стеариновая – 2, олеиновая – 30-35, другие непредельные жирные кислоты – 40-45.

Процесс протекает по следующей реакции (в случае получения алюминиевой соли):



Выходы солей составляют 70–95%.

Созданы 6 композиций присадок антиокислительного, диспергирующего и противоизносного действия с соотношением синтезированных продуктов п-оксидифениламин: соль жирной кислоты (металл 1) : соль жирной кислоты (металл 2) = 1:1:1 . Нароботаны опытные партии (по 2 кг) композиций присадок. Композиции составлялись с учетом данных по предварительно определенной растворимости полученных солей в масле ВМ-3, которая составляла 5–9 г/100 г растворителя. Процесс осуществляется в смесителе. Компоненты композиции нагреваются при 80–90°С в течение 40 мин до полного растворения компонентов.

Разработанные композиции многофункциональных присадок к отработавшим смазочным маслам прошли испытания на стенде в КазНИТИЭР сельскохозяйственной техники и показали хорошие результаты, удовлетворяющие стандартам для исходных смазочных масел.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Школьников В.М.* Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение. ИЦ Техинформ, 1999. 596 с.
2. *Филоненко В.Ю., Корчагин В.А.* Регенерация отработанных масел природными слоистыми силикатами // *Химия и химическая технология.* 2003. Т. 46, вып. 5. С. 58-61.
3. *Волкова Г.И.* Очистка отработавшего моторного и дизельного масла // *Химия нефти и газа: Материалы 6-й междунар. конф.* г. Томск, 2007. С. 515-516.
4. *Кулиев А.М.* Химия и технология присадок к маслам и топливам. М: Химия, 1990. 342 с.
5. *Sato H., Hiroge K., Nagai K.* Nitration with nitric acid, montmorillonite and mixed metal oxides catalysts // *Appl. Catal. A.* 1998. V. 175, N 1-2. P. 201-207.
6. *Neri G., Musolino M.G., Rotondo E., Galvagno S.* Identification of 2-(hydroxyamino)-4-nitrotoluene (2Ha4Nt) as reaction intermediate // *J. Mol. Catal.* 1996. V. 111, N 3. P. 257-260.
7. *Жандарев В.В., Казин В.Н., Конейкин В.В., Орлова Т.Н.* Влияние катализатора на селективность жидкофазного восстановления хлорсодержащих ароматических нитросоединений // *Изв. вузов. Сер. хим. и химич. технология.* 1996. Т. 39, № 4-5. С. 81.