

С.В. ПОКРОВСКАЯ, канд.хим.наук, доц.,
С.И.ГОНЮК, студ., Л.В.МАЛАХОВА, ассист.,
(Новополоцк. политехн. ин-т),
В.В.ПОКРОВСКАЯ, нач.лаб. РОЗ ВНШНП (Рязань)

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ИМИДИРОВАНИЯ АЛКЕНИЛЯНТАРНОГО АНГИДРИДА

В настоящее время в связи с развитием автомобильного транспорта возрос интерес к сукцинимидам как присадкам к смазочным маслам, обеспечивающим высокую чистоту цилиндрово-поршневой группы самых разнообразных двигателей. Наряду с высокими моющими и диспергирующими свойствами они позволяют увеличить срок службы масла в 2—2,5 раза по сравнению со сроками службы, принятыми для масел с металлосодержащими моющими присадками.

Производство сукцинимидных присадок в крупном промышленном масштабе только организуется, поэтому выбор и обоснование технологического режима имеет первостепенное значение. Если условия стадий конденсации и аминирования в процессе получения присадок изучены подробно [1,2], то в выборе параметров проведения стадии имидирования единая точка зрения отсутствует, что препятствует получению высококачественной присадки.

В настоящей работе сделана попытка определить оптимальные условия стадии имидирования в процессе синтеза присадки. Эксперимент осуществлялся на лабораторной установке проточного типа, представленной на рис.1. В качестве сырья для синтеза присадки использовали алкенилянтарный ангидрид (АЯА), производимый на промышленной установке Новополоцкого НПЗ. Характеристика АЯА представлена в табл. 1.

Табл. 1. Характеристика алкенилянтарного ангидрида

Показатели	Содержание
Кислотное число, мг КОН/г	98,5
Содержание активного вещества, мас. %	54,2
Вязкость при 100 ^o С, сст	186,5
Степень чистоты, мг/100 г	100
Содержание механических примесей, мас. %	0,07
Содержание малеинового ангидрида, мас. %	0,1

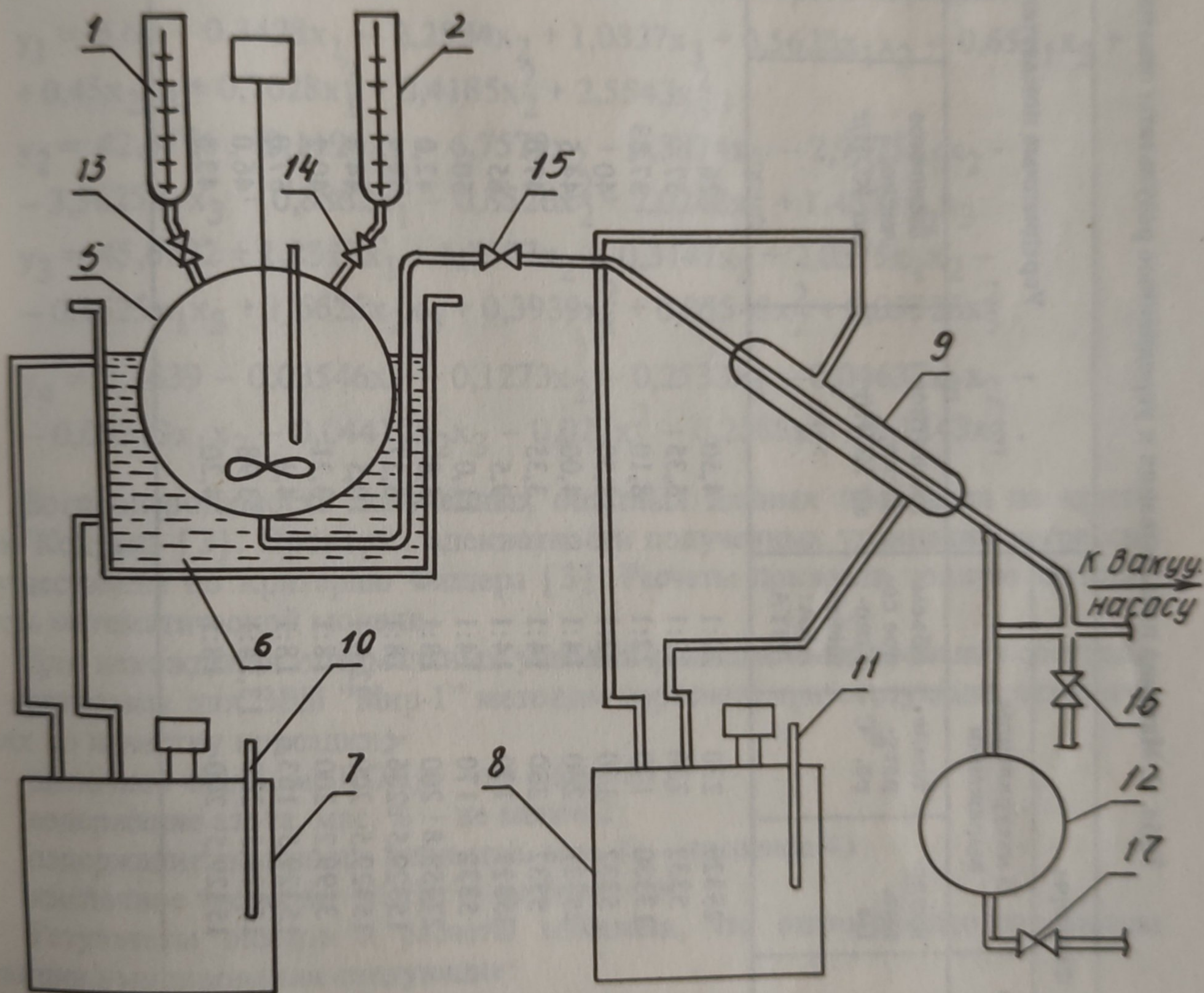


Рис. 1. Схема лабораторной установки процесса непрерывного имидирования: 1 — мерник АЯА и масла-разбавителя И-20А; 2 — мерник ДЭТА; 3 — реактор аминирования; 4 — перемешивающее устройство; 5 — электромотор; 6 — термостатирующее устройство; 7, 8 — термостаты; 9 — реактор имидирования; 10, 11 — термометры; 12 — устройство; 13-17 — вентили.

Табл. 2. Матрица планирования и усредненные результаты опытов

В кодированной форме		Факторы						Усредненные показатели			
		В натуральном выражении						кислотное число, мг КОН/г	щелочное число, мг КОН/г	активное вещество, мас. %	содержание азота, мас. %
		x_1	x_2	x_3	давление, Па	температура, °С	объемное соотношение АЯА:ДЭТА				
1	1	1	25327	230	22:1	4,50	26	53,0	1,35		
1	1	1	5332	230	22:1	6,35	37	45,5	1,48		
1	-1	1	13330	170	22:1	8,10	37,83	41,2	1,500		
-1	-1	1	5332	170	22:1	12,50	40	42,0	1,596		
1	1	-1	25327	230	14:1	4,00	44,5	52,0	2,080		
-1	1	-1	5332	230	14:1	3,35	47,0	44,0	2,029		
1	-1	-1	25327	170	14:1	9,5	65	47,0	2,205		
-1	-1	-1	5332	170	14:1	11,0	50	47,0	1,817		
1,215	0	0	27459,8	200	18:1	5,8	42,0	45,0	1,95		
0	1,215	0	15329,5	236,4	18:1	3,27	25,3	44,0	1,385		
0	0	1,215	15329,5	200	22,8:1	10,5	44,8	47,0	1,834		
-1,215	0	0	3199,2	200	18:1	3,21	40,2	46,0	2,445		
0	-1,215	0	15329,5	163,6	18:1	4,9	57,0	46,0	2,385		
0	0	-1,215	15329,5	200	13,14:1	3,98	46,0	43,0	2,303		
0	0	0	15329,5	200	18:1	4,20	43,5	48,0	1,94		

Для математического описания процесса использован метод центрально-ортогонального композиционного планирования [3]. Эксперимент проводили в соответствии с матрицей планирования (табл. 2), позволяющей составить математическую модель процесса. В качестве независимых переменных выбраны давления x_1 , температура — x_2 , объемное соотношение АЯА: ДЭТА (диэтилентриамин) — x_3 .

В синтезированной присадке определяли следующие показатели: y_1 — кислотное число (ГОСТ 11362–76); y_2 — щелочное число (ГОСТ 11367–76); y_3 — содержание активного вещества методом адсорбционной хроматографии [4]; y_4 — содержание азота, определяемое по методу Кьельдаля.

Математическая модель процесса, полученная путем обработки опытных данных на ЭВМ "Мир-1", описывается полиномом второго порядка:

$$y_1 = 3,64 - 0,3428x_1 - 2,2534x_2 + 1,0337x_3 + 0,5625x_1x_2 - 0,65x_1x_3 + 0,45x_2x_3 + 0,7028x_1^2 + 0,4185x_2^2 + 2,5543x_3^2;$$

$$y_2 = 42,6776 - 0,1198x_1 - 6,7579x_2 - 6,3874x_3 - 2,9375x_1x_2 - 3,5625x_1x_3 - 0,8862x_1^2 - 0,8526x_2^2 + 2,0248x_3^2 + 1,4375x_2x_3;$$

$$y_3 = 45,6782 + 1,2313x_1 + 1,3577x_2 - 0,3141x_3 + 2,0375x_1x_2 - 0,1625x_1x_3 + 1,6625x_2x_3 + 0,3939x_1^2 + 0,05548x_2^2 + 0,05526x_3^2;$$

$$y_4 = 2,1639 - 0,03546x_1 - 0,1273x_2 - 0,2533x_3 - 0,04637x_1x_2 - 0,08313x_1x_3 - 0,04412x_2x_3 - 0,027x_1^2 - 0,2385x_2^2 - 0,1143x_3^2.$$

Воспроизводимость полученных опытных данных проведена по критерию Кохрена [3]. Проверка адекватности полученных уравнений регрессии осуществлена по критерию Фишера [3]. Расчеты показали полную адекватность математической модели.

Для нахождения оптимальных условий реакции имидирования составлена программа для ЭВМ "Мир-1" методом пересчета при следующих ограничениях по качеству присадки:

- щелочное число, мг КОН/г — не менее 35;
- содержание азота, мас. % — не менее 2;
- содержание активного вещества, мас. % — не менее 45;
- кислотное число, мг КОН/г — не более 2,4.

Результаты опытов и расчеты показали, что оптимальные параметры реакции имидирования следующие:

- температура — $220 \pm 5^\circ\text{C}$;
- объемное соотношение АЯА : ДЭТА = 14–15 : 1;
- остаточное давление — 18662–21328 Па.

Постановка контрольного опыта в данных условиях дала результаты, представленные в (табл. 3).

Сопоставление качества присадки, синтезированной в оптимальных условиях на промышленной установке Новополоцкого НПЗ, с товарной присадкой, полученной на заводе при температуре $190\text{--}200^\circ\text{C}$ и остаточном давлении 18662–21328 Па, показало следующее: оба образца соответствуют по качеству требованиям, предъявляемым ТУ 38101146–77 (табл. 3).

Табл. 3. Характеристика сукцинимидной присадки

Показатели	Присадка, полученная		Требования ТУ 38-101146-77
	в лабораторных условиях	на ННПЗ	
Кислотное число, мг КОН/г	1,8	2,98	Не более 4,0
Щелочное число, мг КОН/г	37,8	30,30	Не менее 20
Содержание азота, мас. %	2,1-2,2	1,8-1,9	Не менее 1,4
Активное вещество, мас. %	47-48	40,4	Не менее 40

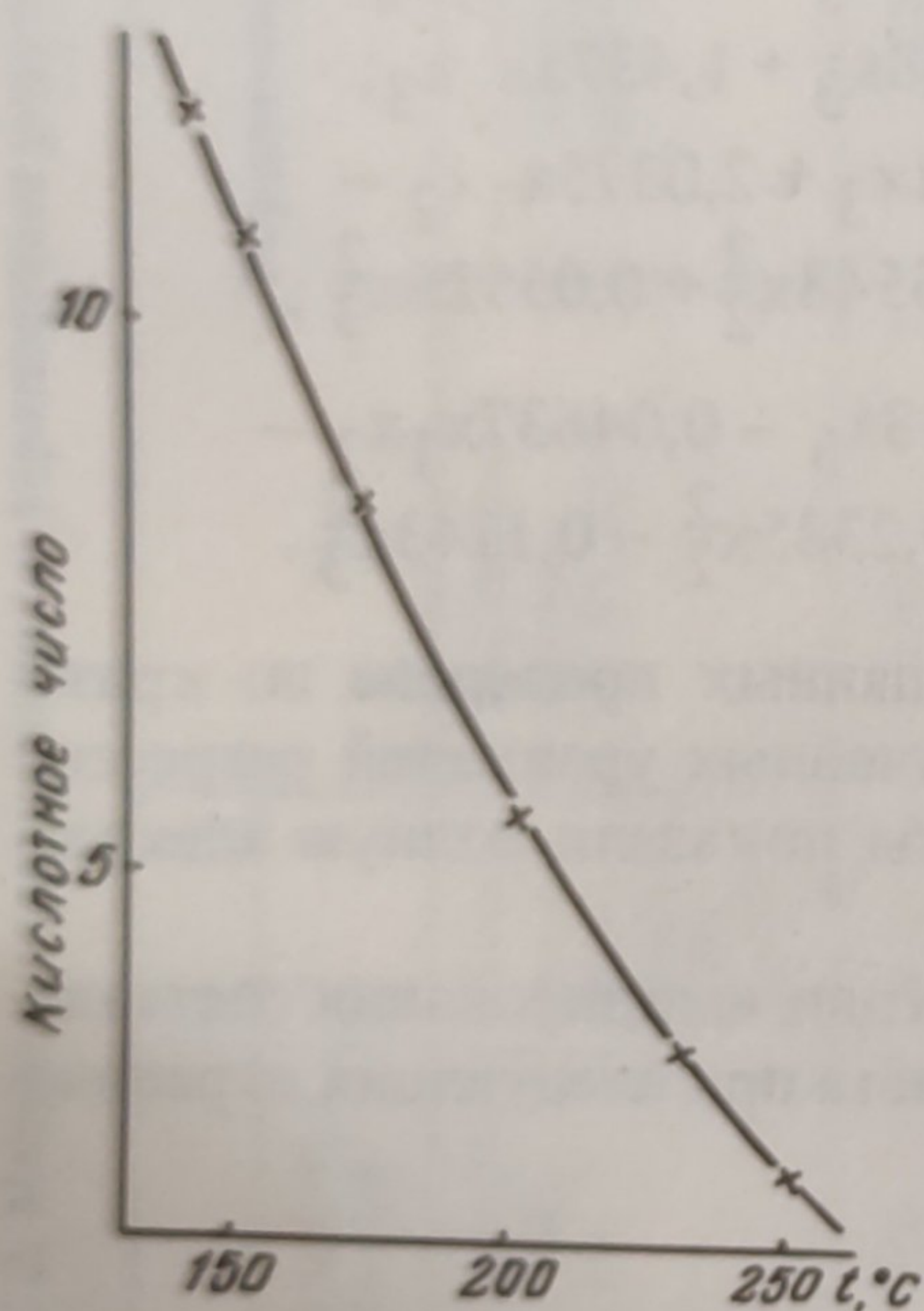


Рис. 2. Зависимость содержания азота в присадке от температуры имидирования (объемное соотношение АЯА:ДЭТА = 14:1, остаточное давление 19 995 Па).

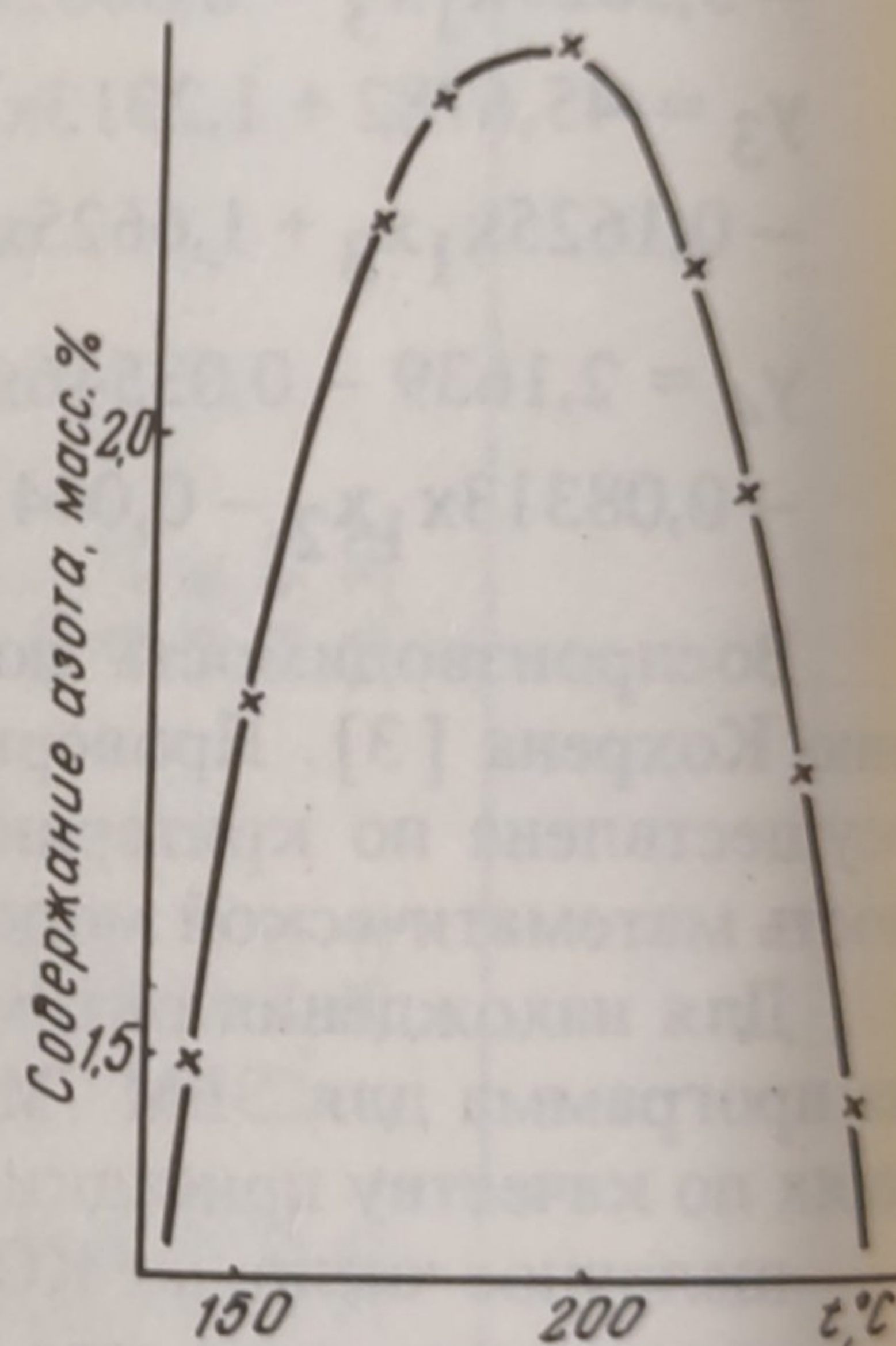


Рис. 3. Зависимость кислотного числа готового продукта от температуры имидирования (показатели см. на рис.1).

В то же время качество лабораторной присадки выше, а содержание свободных аминов в ней меньше, чем в промышленном образце (0,2 против 0,32% соответственно). Снижается также объемное соотношение АЯА:ДЭТА-14 (15:1 против 20:1, без учета масла-разбавителя), что существенно влияет на экономику процесса.

Исследование математической модели на ЭВМ позволило получить расчетные зависимости (рис. 2.3) влияния температуры на качество конечного продукта (кислотное число, содержание азота).

Полученные расчетные зависимости хорошо коррелируют с экспериментальными данными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Исследование стационарных режимов получения алкенилянтарного ангидрида/В.В.Даниленко, Р.А.Ладиев, О.Л.Главати и др. — Химическая технология, 1978, № 2, с.40.
2. Изучение первой стадии синтеза высокомолекулярных сукцинимидных присадок/Т.Д.Попович, О.Л.Главати, Т.Н.Плиев и др. — Химия и технология топлив и масел, 1973, № 3, с. 10.
3. Тихомиров В.Б. Планирование и анализ эксперимента. — М., 1974, с. 109.
4. Определение содержания алкенилянтарного ангидрида и непрореагировавшего полубутена в продуктах конденсации при производстве сукцинимидных присадок/А.Ф.Ляшенко, В.И.Борисова, К.Г.Назарова и др. — Науч.-техн.сб. ЦНИИТЭНефтехима, 1973, № 10, с.44.