

# 新型加氢柴油抗磨剂的合成

黄 玮, 刘芷君, 丛玉凤, 张春雪, 徐 磊

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁 抚顺 113001)

**摘要:** 采用蓖麻油酸和多烯多胺为原料, 以甲苯为携水剂, 氢氧化钾为催化剂, 制备一种酰胺型加氢柴油抗磨剂。实验考察了摩尔比、反应时间和反应温度对产品胺值的影响, 并通过红外光谱对产品结构进行表征。结果表明, 当  $n(\text{蓖麻油酸}):n(\text{四乙烯五胺})=2:1.4$ , 反应时间为 3.5 h, 反应温度为 130℃ 时, 产品的转化率最大, 即胺值最小。红外光谱证明合成了目的产物。

**关键词:** 蓖麻油酸; 四乙烯五胺; 加氢柴油; 抗磨剂

**中图分类号:** TE624.83

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2014)07-0094-02

## Synthesis of new amide hydrocracking diesel antiwear agent

HUANG Wei, LIU Zhi-jun, CONG Yu-feng, ZHANG Chun-xue, XU Lei

(Chemical and Environment Department, Liaoning University of Petroleum Chemical, Fushun 113001, China)

**Abstract:** An amide-type hydrocracking diesel antiwear agent is prepared by using ricinoleic acid and polyene polyamine as raw materials, toluene as water carrying agent, KOH as a catalyst. The effects of the mole ratio, reaction time and reaction temperature on the amine value of the product are studied. The chemical structure of the obtained antiwear agent is identified by IR spectra. The results show that the maximum conversion (or minimum amine value) can be achieved under the following conditions: 2:1.4 of the mole ratio of ricinoleic acid to tetraethylenepentamine, 3.5 h of reaction time and 130℃ of reaction temperature. The successful synthesis of targeted product can be proved by the infrared spectrum.

**Key words:** ricinoleic acid; tetraethylenepentamine; hydrocracking diesel oil; anti-wear agent

2009年欧洲执行的“欧V”标准中要求硫的质量分数低于  $10 \mu\text{g/g}^{[1]}$ , 许多国家采用加氢技术将硫脱除, 随之而来的问题是低硫或者超低硫柴油抗磨性较差。韦淡平教授<sup>[2]</sup>通过实验发现具有抗磨效果的是柴油中的多环芳烃、含氧物质、含氮物质, 硫本身不具有抗磨性<sup>[3]</sup>, 但是他存在于多环芳烃中, 所以如果采用加氢技术将硫除去也就意味着将具有抗磨组分的物质脱除。目前很多专家寻找既能达到环保指标, 又能提高柴油抗磨性能的方法, 向加氢柴油中添加抗磨剂是其中一种比较有效的方法。而常用的含硫和含磷抗磨剂会产生尾气, 还有一些抗磨剂酸值不达标, 与高碱值分散剂发生中和反应, 破坏胶体中心, 生成羧酸的钙盐和镁盐, 造成燃料过滤网堵塞<sup>[4]</sup>。最近几年研究较多的是含氮型抗磨剂, 此类抗磨剂不会产生有害气体, 酸值较低。氮元素电负性较高以及半径小, 将氮元素引入到载体中, 在摩擦表面上分子间形成氢键并且产生极压膜, 此类极压膜的厚度高、强度大<sup>[5]</sup>。酰胺类是含氮型抗磨剂的一种, 其清净分散性好, 对环境污染小, 酸值较低, 因此备受研究人员的青睐<sup>[6]</sup>。最早制备酰胺的原料是椰子油, 但是我国的椰子油需要从国外进口, 成本大大增加。因此, 很多学者研究将蓖麻油酸、菜籽油、硬脂酸等替换椰子油, 考察其产品对加氢柴油抗磨性能的影响<sup>[7]</sup>。蔺建民等<sup>[8]</sup>经过试验得出结论是蓖麻油酸中脂肪酸的不饱和度大, 其抗

磨效果比硬脂酸好。

笔者利用蓖麻油酸中含有羟基和双键的特性, 制备一种能够改善加氢柴油的润滑性的新型酰胺抗磨剂。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器及试剂

#### 1.1.1 实验试剂

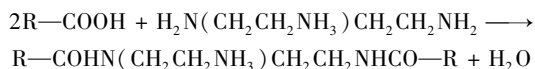
蓖麻油酸(分析纯, 酸值为 4, 皂化值为 176 ~ 186, 碘值为 82 ~ 90, 天津市兴复精细化工研究所生产)、氢氧化钾(分析纯, 沈阳试剂四厂)、四乙烯五胺(分析纯, 天津市兴复精细化工研究所)、甲苯(分析纯, 天津市大茂化学试剂厂)等。

#### 1.1.2 仪器设备

YXS 数显恒温水浴锅; HX-6019 恒温电热套; 红外光谱仪等。

### 1.2 实验原理

蓖麻油酸与四乙烯五胺发生的是热缩合反应。以甲苯为携水剂, 氢氧化钾为催化剂, 在一定时间和温度内将蓖麻油酸与四乙烯五胺进行反应合成酰胺, 此反应为可逆反应, 用分水器将生成的水分离出来, 促进反应向正方向进行。其合成原理为:



### 1.3 实验方法

在装有冷凝管、分水器、搅拌器、温度计的四口

烧瓶中,加入一定量的蓖麻油酸、四乙烯五胺、携水剂和催化剂,加热,回流。反应结束后,蒸出携水剂,得到淡黄色透明液体即为产品。

#### 1.4 胺值的测定方法

采用高氯酸—冰醋酸非水滴定法测定胺值:

$$F(\text{KOHmg/g}) = 56.1 \times C \times V/M$$

式中: $C$ 为高氯酸—冰醋酸的摩尔浓度( $\text{mol/L}$ ); $V$ 为高氯酸—冰醋酸标准溶液的用量( $\text{mL}$ ); $56.1$ 为氢氧化钾的摩尔质量; $M$ 为样品的质量( $\text{g}$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 摩尔比对胺值的影响

理论上, $n(\text{蓖麻油酸}):n(\text{四乙烯五胺})=2:1$ 时反应进行最完全,但是在反应过程中易生成副产物酰胺酯及氨基酯,而加入过量的四乙烯五胺虽然有利于酰胺酯转化为酰胺。但是四乙烯五胺的量过多,既浪费又影响产品的酸碱值。不同原料摩尔比对产品胺值的影响如图1所示。

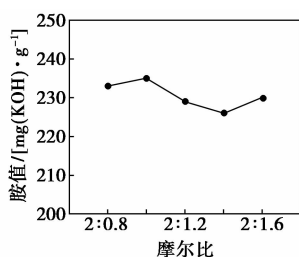


图1 物料摩尔比对胺值的影响

由图1可以看出,在 $n(\text{蓖麻油酸}):n(\text{四乙烯五胺})=2:0.8$ 时,蓖麻油酸过量,反应不完全,胺值较低。随着四乙烯五胺用量的增加,胺值稍有增加。当接近蓖麻油酸与四乙烯五胺的理论值时,胺值的含量达235。但是随着四乙烯五胺的量继续增加,胺值有所下降,表明过量的四乙烯五胺将第1步反应的酰胺酯逐渐转化为酰胺。当四乙烯五胺投入量过高,则第2步中杂质氨基酯较难胺解,导致胺值有所升高。从节约原料和产品色泽两方面考虑, $n(\text{蓖麻油酸}):n(\text{四乙烯五胺})=2:1.4$ 为最佳摩尔比,此时转化成酰胺达到最大值。

### 2.2 反应时间对胺值的影响

反应时间直接影响反应进行的程度,时间短不利于酰胺化,时间长不利于酰胺酯化,反应时间对胺值的影响如图2所示。

从图2可看出,四乙烯五胺投入量较多时,生成的酰胺酯和氨基酯在短时间内很难分解成活性组分酰胺,因此在刚开始时胺值较高。随着反应时间的增加,胺值明显下降。当反应进行3.5 h时,胺值达

到最低,此时转化为酰胺最多,继续延长反应时间,胺值曲线有所上升并且产物颜色加深。原因是随着反应时间的延长,副反应大于主反应,即酯化反应速率大于酰胺化反应速率。所以控制好反应时间对酰胺化反应很重要。因此,较理想的反应时间为3.5 h。

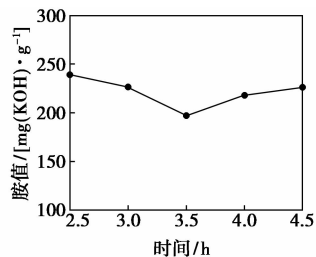


图2 反应时间对胺值的影响

### 2.3 反应温度对胺值的影响

四乙烯五胺分子中有5个胺基,胺基具有亲核性,在温度较低时主要发生酰胺化反应,温度较高时主要发生酯化反应,而酰胺酯在低温和碱性催化剂的作用下逐渐转变为酰胺。同时酰胺化反应又是一种吸热反应,温度越高,反应有利于向生成物方向移动,反应温度对胺值的影响如图3所示。

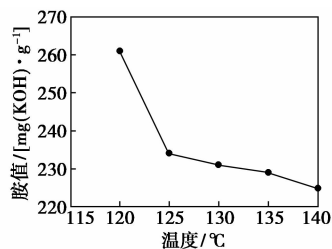


图3 反应温度对胺值的影响

从图3可以看出,随着温度升高,胺值降低,当温度在130℃时,胺值较低,此时抗磨性较好。如果再继续升温,胺值略有下降且酰胺产品的颜色变深,产品质量下降。因为随着反应温度的增加,酯化的产物多于酰胺的产物,颜色较深。综合考虑,反应温度选择130℃较适宜。

### 2.4 红外光谱分析

利用红外光谱仪对产品进行表征,结果如图4所示。

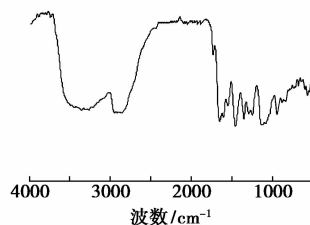


图4 红外光谱图

化学镀层的质量;粗化处理的主要作用是增加基体表面的结合能力,通过化学腐蚀使其表面变得粗糙,从而有利于镀层与基体结合<sup>[7]</sup>;粗化后光纤表面容易形成一层水膜,降低基体表面的活性,如不去除将直接影响预处理的效果,因此需要进行热处理去除水膜;敏化和活化主要是提高基体的活性,在基体表面通过化学反应生成活性钯,从而使基体表面

的活性得到提高<sup>[8]</sup>;为提高钯与光线表面的结合力,活化后需经行热处理,经过上述步骤得到试验所需的具有活性的光线基体为化学镀铜做好了准备。

### 1.1.2 前处理配方及其工艺

光纤基体前期预处理配方及其工艺如表 1 所示<sup>[9]</sup>。

表 1 前期预处理配方及其工艺

实验步骤	溶液配方	处理工艺	注意事项
去保护层	丙酮蒸馏水	室温下在丙酮中浸泡 25 ~ 30 min 后,在等离子水中超声波清洗 3 ~ 5 min	保护层去除要完整,在处理过程中要防止光纤折断
除油	15% 的 NaOH 溶液	$T(^{\circ}\text{C})$ : 室温, $t$ : 15 ~ 25 min	除油要彻底,出油后需在蒸馏水中清洗
粗化	$V(\text{HF}):V(\text{H}_2\text{SiF}_6):V(\text{H}_2\text{O})$ 为 1:1:3	$T(^{\circ}\text{C})$ : 室温, $t$ : 15 ~ 20 min	粗化处理时间不要太长也不要太短,太长会造成粗化过度,光纤容易折断,太短结合力不够
热处理	—	温度为 120 $^{\circ}\text{C}$ , 时间为 10 min	热处理温度不宜过高,太高造成光栅热变形,从而造成波长漂移严重
敏化	5 g 的氯化亚锡溶于 5 mL 的 HCl 中,用蒸馏水稀释到 100 mL	$T(^{\circ}\text{C})$ : 室温, $t$ : 15 ~ 20 min	氯化亚锡溶于盐酸后再加水稀释,步骤不能颠倒,敏化后需在蒸馏水中清洗 3 min 左右
活化	$\text{PdCl}_2$ 2.3 g/L, 2 mL/L HCl (37%)	$T(^{\circ}\text{C})$ : 室温, $t$ : 15 min	$\text{Sn}^{2+}$ 易被氧化,活化与敏化的间隔时间不要过长,防止其被氧化失去活性
热处理	—	温度为 140 $^{\circ}\text{C}$ , 时间为 10 min	热处理温度不宜太高,同时时间不要过长,时间太长钯容易被氧化,从而失去活性

(上接第 95 页)

从图 4 可以看出, 1 200  $\text{cm}^{-1}$  为  $-\text{CH}_2$  的弯曲振动, 1 460  $\text{cm}^{-1}$  为  $-\text{CH}$  弯曲振动, 3 401  $\text{cm}^{-1}$  是  $-\text{NH}-$  伸缩振动峰。在 1 625  $\text{cm}^{-1}$  处出现强吸收峰, 此峰为是  $-\text{CON}$  的特征吸收峰。1 730  $\text{cm}^{-1}$  处的峰不大, 说明产物中氨基酯等副产物含量很低, 说明酰胺已经合成。

### 3 结论

采用一部法制备酰胺型抗磨剂, 蓖麻油四乙烯五酰胺的最佳生产工艺条件是:  $n$ (蓖麻油酸):  $n$ (四乙烯五胺) = 2: 1.4, 适宜的温度为 130 $^{\circ}\text{C}$ , 反应时间为 3.5 h。

实验工艺流程短, 反应设备简单, 反应条件温和, 成本低, 不污染环境。但是, 将酰胺应用到工业中制备抗磨剂仍存在问题, 需要进一步解决四乙烯五胺的回收, 溶剂的循环使用等问题。

### 参考文献

- [1] Lacey P I, Westbrook S R. Fuel lubricity additive evaluation [R]. AD-A326098, 1997.
- [2] 韦淡平. 燃料润滑性的研究 II, 模型化合物试验 [J]. 石油学报: 石油加工, 1988, (4): 90-99.
- [3] Griselda Corro. Sulfur impact on diesel emission control-a review [J]. React Kinet Catal Lett, 2002, 75(1): 89-106.
- [4] 夏天喜. 新型烷醇酰胺的成 [J]. 江苏石油化工学院学报, 1998, 10(3): 54-56.
- [5] 方建华. 改性植物油作为可生物降解润滑添加剂研究 [D]. 重庆: 后勤工程学院, 2002.
- [6] Kajdas C, Mazzner M. Boundary lubrication of low-sulphur diesel fuel in the presence of fatty acids [J]. Lubrication Science, 2001, 14(1): 83-108.
- [7] 白亮, 杨秀全. 烷醇酰胺的合成研究进展 [J]. 日用化学品科学, 2009, 32(4): 15-19.
- [8] 蔺建民, 朱同荣, 闫邱祁鸣, 等. 脂肪酸衍生物低硫柴油抗磨剂的研究 [J]. 精细石油化工, 2006, 23(3): 32-36. ■