

Изобретение относится к области нефтехимии и касается способа получения высокощелочных алкилсалицилатных присадок к смазочным маслам.

Известен способ получения высокощелочных алкилсалицилатных присадок взаимодействием алкилсалициловых кислот с оксидом или гидроксидом кальция и диоксидом углерода при нагревании в присутствии минерального масла, промотора и углеводородного растворителя [1]. Для получения присадки от продукта карбонатации отгоняют промотор и растворитель, полученную присадку очищают. В качестве промотора используют метанол или смесь его с уксусной кислотой, а в качестве растворителя бензин или ксилол и др. Использование в процессе в качестве промотора легколетучего и токсичного метанола и углеводородных растворителей придает ему экологическую опасность. Кроме того, известным способом не

удаётся получить присадку со щелочностью более  $200 \frac{\text{мг КОН}}{\text{г}}$ .

Наиболее близким к заявляемому является способ получения алкилсалицилатной присадки с высокой щелочностью (до  $400 \frac{\text{мг КОН}}{\text{г}}$ ), в котором метанольную карбонатацию проводят в две ступени. На 1-ой ступени получают нейтральный продукт взаимодействием алкилсалициловых кислот  $\text{C}_{14}\text{-C}_{18}$  с гидроксидом кальция при  $40\text{-}65^\circ\text{C}$  в присутствии ксилола и метанола при пропускании  $\text{CO}_2$  в количестве 0,6-0,8 эквивалента на 1 эквивалент гидроксида щелочно-земельного металла и перемешивают в течение 15 минут; на 2-ой ступени вводят остальное количество гидроксида щелочно-земельного металла и диоксида углерода (5-15 эквивалентов на эквивалент кислоты) и перемешивают в течение 18 часов при  $50\text{-}65^\circ\text{C}$ . От полученного продукта отгоняют промотор и растворитель. Полученную присадку очищают центрифугированием.

Известным способом получают присадку с высокой щелочностью, однако проведение процесса в две стадии усложняет его, а использование токсичного промотора ухудшает экологию.

Задачей изобретения является разработка способа получения алкилсалицилатной присадки, в котором, путем замены токсичного промотора нетоксичным соединением, достигалось бы улучшение экологии производства и одновременно упрощался бы процесс получения присадки.

Поставленная задача решена предлагаемым способом получения алкилсалицилатной присадки к смазочным маслам взаимодействием алкилсалициловых кислот с числом атомов углерода в алкильной цепи 14-18 с гидроксидом кальция и диоксидом углерода, с использованием в качестве промотора этиленгликоля или метил/этил/целлозольва, который вводят в количестве 10-20 мас.% на реакционную массу и процесс ведут при температуре  $80\text{-}140^\circ\text{C}$  и остаточном давлении  $0,1\text{-}1 \text{ кг/см}^2$ . Для получения присадки со щелочностью более  $140 \text{ мгКОН/г}$  гидроксид кальция вводят в реакционную смесь в 1,3-1,5 кратном избытке к стехиометрическому.

Использование в качестве промотора этиленгликоля или его производных - метил- или этилцеллозольва позволяет исключить из процесса токсичный, легковоспламеняющийся метанол. Кроме того, отпадает необходимость в углеводородном растворителе при карбонатации. Все это позволяет значительно улучшить экологию. Процесс протекает в 1 стадию, в течение 30-40 минут, т.е. при значительном сокращении времени по сравнению с прототипом (18-20 часов).

Предлагаемый промотор, нетоксичен, нелетуч и легко отделяется от продукта карбонатации отстоем с последующей отгонкой.

Таким образом, предлагаемый способ позволяет решить поставленную задачу улучшения экологии и упрощения процесса, а приводимые ниже примеры иллюстрируют изобретение и подтверждают возможность получения алкилсалицилатной присадки с высокой щелочностью.

К дополнительным преимуществам способа следует отнести также то, что получаемая присадка легко поддается очистке, в случае среднещелочных присадок твердый осадок может быть отделен фильтрованием.

Пример 1.

В 4-горлый реактор, снабженный мешалкой, термометром, газоподводяной трубкой  $\text{CO}_2$  и мановакуумметром, помещают 10 г (20% на реакционную массу) этиленгликоля, 24,2 г масла М-6, 21,5 г алкилсалициловых кислот (к.ч.  $105 \text{ мгКОН/г}$ ), 6,4 г (1,5 кратный избыток) гидроксида кальция. Смесь нагревают до  $100^\circ$  при перемешивании, затем вакуумируют ( $0,5 \text{ кг/см}^2$ ) в течение 0,5 час. Систему продувают двумя объемами  $\text{CO}_2$  от воздушного пространства реактора (0,4 л) при выключенной мешалке, герметизируют, подают 1,95 г  $\text{CO}_2$  в течение 16 минут (температура  $100^\circ\text{C}$ ). Реакцию проводят при небольшом вакууме (остаточном давлении) до  $0,01 \text{ кг/см}^2$ . По окончании процесса газоподводяную трубку заменяют нисходящим холодильником и отгоняют воду и этиленгликоль при перемешивании в вакууме  $0,9 \text{ кг/м}^2$  водоструйного насоса при температуре в колбе  $160^\circ$ . Смесь разбавляют бензином БР-1 в соотношении 1:1, центрифугируют для отделения твердого осадка при 3000 об/мин в течение 20 минут. Присадку в растворителе декантируют в перегонную колбу, бензин отгоняют при  $120^\circ$ , вакууме  $0,9 \text{ кг/см}^2$ . Выход количественный (50 г).

Пример 2.

Проводят аналогично примеру 1, за исключением температуры. Температура карбонатации  $120^\circ\text{C}$ . Время реакции 16 мин. Выход 50 г.

Пример 3.

Проводят аналогично примеру 1. Температура карбонатации  $130^\circ\text{C}$ . Остаточное давление  $1 \text{ кг/см}^2$ . Время карбонатации 6 мин. Выход 50 г.

Пример 4.

Проводят аналогично примеру 1. За исключением температуры. Температура карбонатации  $140^\circ\text{C}$ . Время реакции 14 мин. Выход 50 г.

Пример 5.

Проводят аналогично примеру 1. За исключением температуры. Температура карбонатации  $95^\circ\text{C}$ . Время реакции 73 мин. Выход 48 г.

Пример 6.

Проводят аналогично примеру 1. За исключением количества этиленгликоля. В реактор загружают 5 г (10% на реакционную массу) этиленгликоля, 24,2 г масла М-6, 21,5 г алкилсалициловых кислот (к.ч. 105 кг КОН/г), 6,4 г (1,5-кратный избыток) гидроксида кальция. Реакцию проводят при 120°C, остаточном давлении 0,01 кг/см<sup>2</sup> в течение 13 мин. После отгонки этиленгликоля твердый осадок отделяют от присадки фильтрованием через воронку Бюхнера с фильтром "белая лента". Выход 50 г.

Пример 7.

Проводят аналогично примеру 1. За исключением количества этиленгликоля. Количество этиленгликоля 2,5 г (5% на реакционную массу). Время реакции 45 мин. Выход 40 г.

Пример 8.

Проводят аналогично примеру 1. В реактор загружают 10г этилцеллозольва (20% на реакционную массу), 24,2 г масла М-6, 21,5 г алкилсалициловых кислот, 6,4 г (1,5-кратный избыток) гидроксида кальция. Температура карбонатации 80°C. Остаточное давление 1 кг/см<sup>2</sup>. Время реакции 30 минут. Выход 50 г.

Пример 9.

Проводят аналогично примеру 1. В реактор загружают 7,5 г метилцеллозольва (15% на реакционную смесь), 24,2 г масла М-6, 21,5 г алкилсалициловых кислот, 6,4 г (1,5-кратный избыток) гидроксида кальция. Температура карбонатации 100°C. Время реакции 30 минут. Выход 50 г.

Пример 10.

Проводят аналогично примеру 1, за исключением количества гидроксида кальция. В реактор загружают 5 г этиленгликоля (10% на реакционную массу), 24,2 г масла М-6, 21,5 г алкилсалициловых кислот, 5,0 г гидроксида кальция (стехиометрическое количество). Время карбонатации 12 мин. Выход 45 г.

Пример 11.

Загружают в реактор 10 г этиленгликоля (20% на реакционную массу), 14,8 г масла М-6, 25 г алкилсалициловых кислот, 13 г гидроксида (1,5-кратный избыток) кальция. Отгоняют воду в вакууме водоструйного насоса в течение 10 минут при 120°C. Процесс про водят аналогично примеру 1, однако диоксида углерода пропускают 4,46 г при 120°C в течение 40 минут. Выход 45 г.

Пример 12.

Проводят аналогично примеру 1. В реактор загружают 10 г этиленгликоля (20% на реакционную массу), 11,72 г масла М-6, 25 г алкилсалициловых кислот, 17,4 г гидроксида кальция (1,5-кратный избыток), 11,7 г диоксида углерода. Время реакции 33 мин. Температура 120°C. Выход 40 г.

Пример 13. Проводят аналогично примеру 1. В реактор загружают 15 г этиленгликоля (30% на реакционную массу). 24,2 г масла М-6, 21,5 г алкилсалициловых кислот, 6,4 г гидроксида кальция (1,5-кратный избыток). После отгонки воды образовался твердый продукт. Карбонатацию не проводили.

Результаты испытаний по примерам 1-13 приведены в таблице.

Приведенные в таблице данные показывают, что проведение процесса при температуре ниже 100° (пример 5) приводит к замедлению процесса и снижению щелочности присадки. Использование промотора в количестве менее 5 г (10%) (пример 7) значительно снижает щелочность и выход присадки, а в количестве более 10 г (20%) - не позволяет провести карбонатацию, поскольку реакционная смесь загустевает (пример 13).

#### Характеристики присадок, полученных по заявляемому способу

Показатели		Примеры							
		1	2	3	4	5	6	7	8
1	Щелочное число, мг/КОН/г	152	153	167	159	131	147	76	148
2	Вязкость кинематическая при 100°C, мм <sup>2</sup> /с	16	24	15,4	17,5	16	13,6	—	15,6
3	Степень чистоты, мг/100 г	530	510	1100	270	430	230	—	450