

Изобретение относится к нефтехимии, а конкретнее - к способам получения высокощелочных алкилсалицилатных присадок к смазочным маслам.

Известен способ получения алкилсалицилатных присадок взаимодействием алкилсалициловых кислот с длиной алкильного радикала  $C_{10}-C_{26}$  с гидроксидом или оксидом щелочноземельного металла при температуре менее  $65^{\circ}C$  в присутствии углеводородного растворителя и спирта  $C_1-C_6$  (преимущественно метанола) в качестве промотора, в котором процесс ведут в несколько стадий: на первой стадии (стадия а) проводят нейтрализацию алкилсалициловых кислот гидроокисью (или окисью) щелочноземельного металла в присутствии углеводородного растворителя при температуре  $<65^{\circ}C$ , а затем в несколько ступеней проводят карбонатацию при температуре менее  $65^{\circ}C$ , вводя в полученную на первой стадии смесь диоксид углерода до тех пор пока будет поглощено по меньшей мере 0,6 эквивалента на 1 эквивалент щелочноземельного металла (стадия б), далее добавляют по меньшей мере еще 1 эквивалент гидроокиси или окиси щелочноземельного металла (стадия в) и возобновляют подачу двуокиси углерода в полученную смесь (стадия г); на последней стадии (стадия д) удаляют водный слой и отделяют твердые примеси центрифугированием.

Известным способом могут быть получены присадки с широким диапазоном щелочности, в том числе более 300, причем в последнем случае для достижения необходимой щелочности получаемой присадки и предотвращения ее загустевания проводят период старения между стадиями (б) и (в) длительностью от 5 минут до 2 часов и период старения между стадиями (г) и (д) длительностью от 3 часов до нескольких дней [1].

Известным способом могут быть получены сверхщелочные присадки; однако, для достижения приемлемой вязкости и стабильности получаемой присадки предлагается значительное усложнение технологии многоступенчатость процесса с длительными периодами старения промежуточных продуктов.

Задачей изобретения является создание нового способа получения высокостабильных надщелочных (со щелочностью более 200мг КОН/г) алкилсалицилатных присадок при упрощении процесса.

Поставленная задача решена предлагаемым способом получения высокощелочных алкилсалицилатных присадок, включающим нейтрализацию алкилсалициловых кислот с числом углеродных атомов в алкильном радикале 9 - 26 гидроксидом щелочноземельного металла в присутствии углеводородного растворителя и обработку продукта нейтрализации диоксидом углерода и гидроксидом щелочноземельного металла в присутствии углеводородного растворителя и промотора с последующим отделением растворителя, промотора и механических примесей, который отличается тем, что продукт нейтрализации предварительно очищают от механических примесей и процесс и процесс обработки его диоксидом углерода и гидроксидом щелочноземельного металла ведут при температуре  $65 - 80^{\circ}C$  и добавлении воды в количестве 0,5 - 35%мас. в расчете на

алкилсалицилат щелочноземельного металла.

Для обеспечения более высокого выхода присадки и снижения ее вязкости продукт нейтрализации перед очисткой рекомендуется дополнительно обрабатывать алкилсалициловыми кислотами, которые вводят в количестве 5 - 30% на реакционную смесь, и процесс ведут при температуре  $70 - 90^{\circ}C$ .

В качестве промотора могут быть использованы уксусная кислота, спирты  $C_1-C_4$  (в том числе метанол), смесь уксусной кислоты со спиртом и др.

Ниже (см. табл.1, 2) наглядно показано, что представленная в формуле изобретения, совокупность существенных признаков, найденная последовательность технологических приемов, температурный режим стадии карбонатации, проведение ее в присутствии необходимого количества воды обеспечивают высокощелочной присадки с прочной структурой, стабильной при длительном хранении, причем вязкость присадки соответствует предъявляемым требованиям. Процесс получения присадки значительно проще и менее длителен, чем по способу-прототипу, т.к. карбонатация проводится в одну стадию и нет необходимости в периодах старения промежуточных продуктов.

Ниже приведены примеры осуществления предлагаемого способа.

Пример 1. 1000г алкилсалициловых кислот с числом углеродных атомов в алкильном радикале 16 - 18, имеющих следующие показатели:

Содержание бензина-растворителя, % мас.	50
Содержание воды, % мас.	0,3
Кислотное число, мг КОН/г	105

нагревают до  $45 - 50^{\circ}C$  и при перемешивании добавляют 504г масла М-6, 78г гидроокиси кальция, повышают температуру до  $80 - 85^{\circ}C$  и проводят реакцию нейтрализации в течение 1 - 2 часов. Затем продукт очищают на центробежном оборудовании. Получают 1480г бензинового раствора нейтрального алкилсалицилата кальция со щелочностью 70мг КОН/г. К 150г полученного бензинового раствора алкилсалицилата кальция, содержащего 100г алкилсалицилата кальция, при перемешивании добавляют 250г бензина-растворителя, 25г (25%) метилового спирта, 0,7г (0,7%) воды, 56г (56%) гидроокиси кальция и при температуре  $65^{\circ}C$  подают 22г (22%) углекислого газа. Карбонатированный продукт отстаивают в течение часа, отгоняют промотор (метилловый спирт) и очищают на центробежном оборудовании. Затем отгоняют растворитель и воду при температуре  $140 - 160^{\circ}C$  и остаточном давлении 0,3атм до достижения вспышки присадки не менее  $190^{\circ}C$ . Получают 125,0г присадки.

Пример 2. 1000г алкилсалициловых кислот с числом углеродных атомов в алкильном радикале 16 - 18 с показателями качества, приведенными выше в примере 1, нагревают до  $40 - 50^{\circ}C$  и при перемешивании добавляют 504г масла М-6, 78г гидроокиси кальция, повышают температуру до  $65 - 70^{\circ}C$  и проводят реакцию нейтрализации в течение часа.

К продукту реакции при перемешивании прибавляют 80г алкилсалициловых кислот с показателями качества, как в примере 1, и проводят выдержку при температуре  $80^{\circ}C$  в

течение 30 минут. Полученный продукт очищают отстоем при этой температуре в течение 8 часов. Получают 1550г бензинового раствора алкилсалицилата кальция со щелочным числом 70мг КОН/г.

Процесс карбонатации ведут, как описано в примере 1, но температура карбонатации 67°C; воды используют 1,0г (1,0%), и продукт карбонатации очищают фильтрованием. Получают 123,5г присадки.

Пример 3. Процесс нейтрализации ведут, как описано в примере 2, но к продукту нейтрализации добавляют 50г алкилсалициловых кислот и очистку готового бензинового раствора нейтрального алкилсалицилата кальция проводят методом фильтрования. Получают 1540г бензинового раствора нейтрального алкилсалицилата кальция со щелочным числом 70мг КОН/г. Процесс карбонатации проводят, как описано в примере 2, но воды используют 2,3г (2,3%), температура карбонатации 72°C и продукт карбонатации очищают фильтрованием. Получают 126,6г присадки.

Пример 4. Для карбонатации используют бензиновый раствор нейтрального алкилсалицилата кальция, полученный в примере 1.

Карбонатацию проводят, как описано в примере 1, но в качестве промоторов используют изопропиловый спирт - 25г (25%) и воду - 0,5г (0,5%). Температура карбонатации 75°C. Получают 130,4г присадки.

Пример 5. Процесс нейтрализации проводят, как описано в примере 2, но к продукту реакции нейтрализации прибавляют 50г алкилсалициловых кислот.

Получают 1500г бензинового раствора нейтрального алкилсалицилата кальция со щелочным числом 70мг КОН/г. Карбонатацию проводят, как описано в примере 4, но воды используют 0,5г (0,5%) и очистку присадки проводят на центробежном оборудовании. Получают 132,9г присадки.

Пример 6. Для карбонатации используют раствор нейтрального алкилсалицилата кальция, полученного в примере 1. Карбонатацию проводят, как описано в примере 1, но в качестве промоторов берут изобутиловый спирт - 25г (25%) и воду - 1,7г (1,7%). Температура карбонатации 85°C. Получают 135,5г присадки.

Пример 7. Для карбонатации используют раствор нейтрального алкилсалицилата кальция, полученный в примере 3. Процесс проводят аналогично описанному в примере 3, но промоторы: бутанол - 25г (25%), вода - 1,7г (1,7%), температура - 80°C. Получают 135,5г присадки.

Пример 8. Нейтрализацию проводят, как описано в примере 2, но нейтрализованный продукт обрабатывают 100г алкилсалициловых кислот. Получают 1560г продукта со щелочным числом 70мг КОН/г. Карбонатацию проводят, как описано в примере 5, но в качестве промотора используют бутиловый спирт - 25г (25%), воду - 0,7 (0,7%). Получают 134г присадки.

Пример 9. Для карбонатации используют раствор алкилсалицилата кальция, полученный в примере 1. Карбонатацию проводят, как описано в примере 2, но промоторы - ледяная уксусная кислота - 0,3г (0,3%) и вода - 35г (35%).

Температура карбонатации 70°C. Получают 118,7г присадки.

Пример 10. Процесс нейтрализации проводят, как описано в примере 2, но нейтрализованный продукт обрабатывают 10г алкилсалициловых кислот и очищают на центробежном оборудовании. Карбонатацию проводят, как описано в примере 2, но в качестве промоторов - смесь: ледяная уксусная кислота - 5г (5%), метанол - 15г (15%), вода - 20г (20%). Получают 125,2г присадки.

Пример 11. Для получения присадки используют алкилсалициловые кислоты с 12 атомами углерода в алкильном радикале и следующими показателями качества:

Содержание бензина, % мас.	46
Содержание воды, % мас.	0,8
Кислотное число, мг КОН/г	115

Стадию нейтрализации проводят аналогично примеру 1, но масла добавляют 600г, и нейтрализацию проводят при 65°C. Получают 1550г бензинового раствора нейтрального алкилсалицилата кальция со щелочным числом 78мг КОН/г.

Карбонатацию проводят аналогично примеру 1 со 140г бензинового раствора алкилсалицилата кальция, содержащего 100г алкилсалицилата кальция. Получают 118,4г присадки.

Пример 12. Стадию нейтрализации проводят аналогично примеру 11, но используют смесь алкилсалициловых кислот с числом углеродных атомов в алкильном радикале 20 - 24 со следующими показателями качества:

Содержание бензина-растворителя, % мас.	60
Содержание воды, % мас.	0,8
Кислотное число, мг КОН/г	82

и на стадии нейтрализации прибавляют 140г масла М-6. Получают 1100г бензинового раствора алкилсалицилата кальция со щелочным числом 62мг КОН/г.

210г бензинового раствора алкилсалицилата кальция, содержащего 100г алкилсалицилата кальция, карбонатируют аналогично примеру 1. Получают 104,2г присадки.

В таблице представлены основные характеристики образцов присадки, полученной по примерам 1 - 12, а также для сравнения известной высокощелочной присадки САП-005 фирмы "Шелл".

Показатели присадки определены, в основном, по общепринятым методикам.

Агрегативную устойчивость и эффективность нейтрализующего действия определяли по методикам, описанным в [3].

Определение агрегативной устойчивости присадки производили путем исследования процесса коагуляции толуольного раствора присадки под действием ацетона. Мерой устойчивости дисперсии служат пороги коагуляции - концентрация ацетона, дальнейшее изменение которой не сопровождается изменением оптической плотности раствора.

Эффективность нейтрализующего действия оценивали путем определения времени, в течение которого pH раствора достигает значений 4,5 - 5,0.

В табл.2 представлены данные об изменении свойств образцов присадки во времени: через 1 месяц и через 3 месяца выдержки.

Приведенные в табл.1, 2 данные показывают,

что заявляемым способом удалось получить стабильную высокощелочную присадку, которая по своим качественным показателям не уступает, а в некоторых случаях и превосходит известные импортные образцы, причем технология значительно упрощена по сравнению со способом-прототипом.

Таблица 1

Физико-химические свойства образцов присадок

№ п/п	Наименование показателей	Присадка по примерам												Образец присадки САП-005
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1	Щелочное число, мг КОН/г	320	312	324	358	368	375	384	372	290	326	286	228	28999
2	Вязкость кинематическая при 100°C, сСт	22,3	24,6	26,2	27,6	29,3	28,6	27,2	35,4	62,7	41,6	65,5	98,0	20,71
3	Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °C	197	196	198	196	197	196	198	197	198	196	198	198	204
4	Содержание мехпримесей, %	0,08	0,05	0,05	0,08	0,05	0,08	0,04	0,09	0,06	0,07	0,07	0,08	0,055
5	Массовая доля активного вещества, %	50,0	50,8	51,4	53,2	53,7	54,0	54,5	53,9	49,8	51,7	48,2	43,5	41,5
6	Агрегативная устойчивость, мг-моль ацетона:													
	– начало коагуляции	103	85	123	109	100	14	124	90	115	110	80	95	95
	– конец коагуляции	218	205	250	223	230	232	251	200	230	210	190	200	205
7	Эффективность нейтрализующего действия, мин	10,0	9,5	11,5	9,0	8,5	9,0	7,5	7,0	11,0	10,0	16,0	13,0	10,5

Таблица 2

Изменение физико-химических свойств образцов присадок во времени

№ п/п	Наименование показателей	Время выдержки образца, месяцы	Присадка по примерам												Образец присадки САП-005
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1	Щелочное число, мг КОН/г	1	324	312	326	362	365	375	381	370	294	322	287	223	293
		3	320	308,3	324	363	370	378	383	372	296	328	284	227	287
2	Вязкость кинематическая при 100°C, сСт	1	22,5	24,2	26,0	27,6	29,3	28,8	27,6	35,0	64,6	41,3	66,0	97,3	20,6
		3	22,0	24,5	26,5	27,5	29,4	28,9	27,5	35,2	63,1	40,8	66,1	96,9	20,5
3	Агрегативная устойчивость, мг-моль ацетона:														
	– начало коагуляции	1	105	84	117	110	105	113	118	88	117	108	79	94	97
		3	104	87	124	112	103	115	124	95	112	109	80	95	98
	– конец коагуляции	1	220	200	250	220	225	236	250	200	230	212	194	210	203
		3	215	210	245	225	232	230	245	205	235	214	198	204	212
4	Эффективность нейтрализующего действия, мин	1	10,0	9,0	10,5	9,0	8,0	9,0	7,5	6,5	10,5	10,0	17,0	13,0	10,5
		3	11,0	9,5	11,5	9,5	8,0	9,5	7,0	7,0	10,5	11,0	16,0	12,5	10,0