

УДК 665.765-404.038.1

СИНТЕЗ ВЫСОКОЩЕЛОЧНОЙ МАГНИЙСОДЕРЖАЩЕЙ АЛКИЛСАЛИЦИЛАТНОЙ ПРИСАДКИ

© 2019 г. С. В. Котов¹, *, И. М. Зерзева¹, И. А. Гусева¹, П. В. Наумкин¹,
Г. В. Тимофеева¹, Н. С. Баклан¹

¹ОАО “Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке”, Новокуйбышевск, Россия

*E-mail: sekr@svniinp.ru

Поступила в редакцию 27.01.2018 г.

После доработки 06.04.2018 г.

Принята к публикации 26.07.2018 г.

Работа посвящена возможным направлениям синтеза малозольной магнийсодержащей присадки для моторных масел с вовлечением в процесс синтеза оксида магния различного происхождения: карбонатация нейтрального алкилсалицилата магния оксидом магния с получением магний-магниевого присадки; карбонатация нейтрального алкилсалицилата магния гидроксидом кальция с получением магний-кальциевой присадки. Получены образцы с уровнем щелочности 307–317 мг КОН/г и вязкостью, не превышающей 130 мм²/с, что соответствует требованиям к алкилсалицилатным присадкам.

Ключевые слова: алкилсалицилатная присадка, оксид магния, технические алкилсалициловые кислоты, нейтральные алкилсалицилаты магния, карбонатация, сверхщелочная присадка, зольность.

DOI: 10.1134/S002824211901009X

Детергентные присадки необходимы при создании моторных масел (ММ) для бензиновых, форсированных дизельных и морских двигателей. В процессе работы температура этих масел возрастает, что приводит к ускорению процессов их окисления с образованием кислых и нерастворимых продуктов. При сгорании топлива образуется также SO₃, который при контакте с маслом также ускоряет процесс его старения. Для снижения негативного действия указанных процессов на масла к ним добавляются металлсодержащие детергенты.

Алкилсалицилатные присадки обеспечивают высокие антиокислительные (за счет салицилатной группировки), детергентные и нейтрализующие свойства масел при повышенных температурах. Эти присадки имеют запас щелочности за счет присутствия в них натрия, кальция, бария или магния. При сгорании присадки образуют золу, которая также может отложиться на деталях двигателя. В связи с вышесказанным, для зольных детергентов имеет значение соотношение между зольностью, содержанием металла и запасом щелочности.

Ранее было показано [1], что магнийсодержащие присадки имеют значительно большую щелочность при одинаковой зольности в сравнении с детергентами, содержащими другие катионы. Данное обстоятельство определило повышенный

интерес к магнийсодержащим детергентам особенно при создании ММ с высокой щелочностью. Такие присадки имеют TBN (общее щелочное число, ЩЧ), измеренное согласно ISO 3771, в пределах от 30 до 600 мг КОН/г. В настоящее время организовано промышленное производство фирмой “Shell” алкилсалицилатов магния с общей щелочностью более 330 мг КОН/г (SAP 007) и “Unfineum” (Unfineum C9012). Технический результат – уменьшение засорения дизельного двигателя твердыми частицами. TBN является мерой того, насколько хорошо композиция смазочного масла может нейтрализовать кислотные побочные продукты сгорания/окисления, и определяется как количество кислоты, выраженное в эквивалентном числе миллиграммов гидроксида калия, необходимом для нейтрализации всех основных составляющих, присутствующих в 1 г образца композиции смазочного масла (методы тестирования включают, например, ISO 3771, ASTM D-2896 и ASTM D-4739). Магнийсодержащие моющие присадки могут быть либо нейтральными, либо обладать повышенной щелочностью. По данным работы [2] избыточная щелочность обеспечивается образованием коллоидных дисперсий соединений щелочных металлов с размером частиц менее 0.1 мкм, в которых салицилат является стабилизирующим агентом.

Наиболее предпочтительно, чтобы салицилаты магния были замещены одним линейным ал-

Таблица 1. Показатели активности оксида магния

№ образца MgO	НТД (изготовитель)	Показатель активности, мг-экв. I ₂ /100 г MgO	
		норма	факт
I	ГОСТ 4526-67	Не нормируется	38.5
II	Германия, ф. “Merck” (extra pure) E-530	Не нормируется	121.9
III	ГОСТ 844-79	В пределах 30–75	31.1

Таблица 2. Синтез НАСМ

№ п/п	Используемый оксид магния	Мольное соотношение		Щелочное число полученного продукта, мг КОН/г
		MgO : TACK	MgO : H ₂ O	
1	По ГОСТ 4526-67	1.0 : 1.2	1.0 : 1.0	56.8
2		1.0 : 1.2	1.0 : 2.2	62.7
3		1.0 : 2.0	1.0 : 2.2	60.8
4	По ГОСТ 844-79	1.0 : 1.2	1.0 : 1.0	50.3
5		1.0 : 1.2	1.0 : 2.2	71.8
6		1.0 : 2.0	1.0 : 2.0	60.2
7	Фирма “Merck”, Германия	1.0 : 1.2	1.0 : 1.0	94.7
8		1.0 : 1.2	1.0 : 2.2	108.6

кильным заместителем, содержащим от 14 до 18 атомов углерода [3].

Цель настоящей работы – синтез малозольной магнийсодержащей салицилатной присадки на базе оксида магния и технических алкил(C₁₆–C₁₈)салициловых кислот.

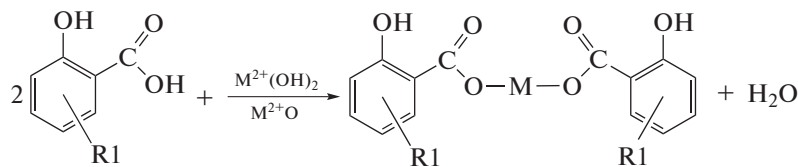
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Алкилсалициловые кислоты. Использовали два образца технических алкил(C₁₆–C₁₈)салициловых кислот (TACK), характеризующихся различными значениями кислотного числа (КЧ). Образцы отобраны на установке АСП-2 ООО “НЗМП”, и получены карбоксилированием целевых алкилфенолов, изготовленных, в свою очередь, алкилированием фенола олигомерами этилена фракции C₁₆–C₁₈ фирмы “Ineos” или “Shell”.

Оксид магния. Мировой опыт получения высокощелочных алкилсалицилатов магния свидетельствует о том, что условия синтеза и уровень набираемой щелочности в присадках зависят от качества применяемого оксида магния, то есть от его активности, определяемой по иодному числу (ГОСТ 844-79). В табл. 1 приведены результаты определения активности использованных в исследованиях образцов оксида магния.

Если иодное число равно 65–70 мг I₂/г, то превращение оксида магния в его гидроксид происходит за 90 мин, если иодное число 70–100 мг I₂/г – за 30 мин и, наконец, если иодное число 100–140 мг I₂/г – за 15 мин.

Получение нейтральных алкилсалицилатов магния и кальция. Процесс получения идет по реакции:



Здесь и далее: М – Mg или Ca, R₁ – алкил C₁₆–C₁₈ нормального строения.

Синтез нейтральных алкил(C₁₆–C₁₈)салицилатов магния (НАСМ) проводили в реакторе, снаб-

женном перемешивающим устройством, холодильником, термометром и нагревательным эле-

Таблица 3. Условия и продукты синтеза высокощелочной магний-магниевой алкилсалицилатной присадки

№	Мольное соотношение к НАСМ						Массовое соотношение к НАСМ		Время, ч	Щелочное число продукта, мг КОН/г	
	НАСМ	ТАСК	H ₂ O	MgO	промотор		CO ₂	бензин-растворитель			масло М-6
					изопропанол	уксусная кислота					
1	1.0	—	4.6	4.6	4.1	—	4.6	2.0	—	3.0	79.8
							7.7			5.0	106.0
2	1.0	—	4.9	4.9	5.5	0.6	0.3	1.4	—	6.0	189.0
3	1.0	3.0	21.4	13.5	19.2	1.9	8.4	10.0	1.0	2.0	139.6
							20.8			5.0	195.4
4	1.0	3.0	20.4	12.9	18.4	1.8	1.4	10.0	1.0	2.0	193.8
							2.7			4.0	196.2
5	1.0	3.0	20.4	38.8	18.4	1.8	4.2	10.0	1.0	6.0	210.0

ментом. Использовали образцы оксида магния, вырабатываемого отечественной промышленностью по ГОСТ 4526-67 и 844-79. Для сопоставления проводили синтезы также на импортном образце оксида магния фирмы “Merck”, Германия. В качестве исходных ТАСК использовали образец ТАСК с КЧ, равным 103 мг КОН/г. Реакцию нейтрализации ТАСК осуществляли при температуре 80°C в течение 2 ч при постоянном интенсивном перемешивании. Процесс проводили в бензиновом растворе и масле М-6. Затем бензиновый раствор НАСМ очищали от механических примесей центрифугированием в течение 30 мин и скорости вращения центрифуги 3000 об./мин.

Карбонатацию проводили в реакторе, снабженном термометром, обратным холодильником и перемешивающим устройством. В качестве промотора при получении высокощелочной магний-кальциевой присадки использовали изопропанол и метанол. Отличительной особенностью синтезов являлось использование в качестве сопромотора, наряду с ледяной уксусной кислотой [4], воды, что не традиционно для карбонатации с вовлечением гидроксида кальция. В реактор последовательно загружали: оксид магния, воду, объект карбонатации в зависимости от выбранного направления, бензин, промотор. Промоторы вводили в реактор при достижения температуры синтеза перед подачей углекислого газа. Расход углекислого газа замеряли по ротаметру. Синтез при работе с изопропанолом проводили при температуре 70–75°C, и 55–60°C при работе с метанолом [5]. Загрузку исходных реагентов осуществляли либо последовательной подачей всех реагентов непосредственно в реактор (№ 1, 5–7, 11) либо предварительной подготовкой суспензии гидроксида кальция в НАСМ (№ 2, 3, 8–10, табл. 4).

В ряде опытов для установления тенденции накопления щелочности отбирали промежуточные пробы карбонатированного продукта. Из отобранных проб отгоняли воду и промотор, центрифугировали, отгоняли бензин и определяли щелочное число.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты синтеза НАСМ в различных соотношениях компонентов представлены в табл. 2, из которой видно, что все испытанные образцы оксида магния, как отечественного, так и зарубежного производства, могут быть с успехом использованы для получения НАСМ. Образцы, полученные на отечественном продукте (табл. 2, оп. № 1, 2, 4 и 5) характеризуются близкими значениями щелочных чисел, соответствующими требованиям (60–70 мг КОН/г), предъявляемым к нейтральным алкилсалицилатным присадкам, полученным на основе металлов. Разумеется, использование в синтезе импортного оксида магния фирмы “Merck”, характеризующейся наибольшей активностью согласно иодному числу, обеспечивает максимальные значения щелочного числа у полученных образцов НАСМ (табл. 2, оп. 7 и 8).

Столь высокие показатели щелочного числа указанных образцов могут быть обусловлены получением на ряду с НАСМ, комплексного фенат-алкилсалицилата магния следующей структуры:

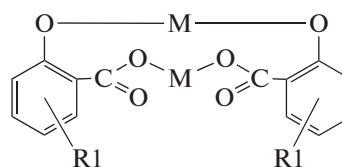


Таблица 4. Синтез высокощелочной магний-кальциевой алкилсалицилатной присадки

№	Мольное соотношение к НАСМ						Массовое соотношение бензина-растворителя к НАСМ	Время, ч	Щелочное число продукта, мг КОН/г
	НАСМ	вода	Ca(OH) ₂	промотор		CO ₂			
				изопропанол	уксусная кислота				
1	1.0	—	3.1	2.6	—	2.6	1.0	4.0	61.3
2	1.0	1.7	2.1	4.8**	0.18	1.2	2.0	1.5	94.0
3	1.0	0.9	1.0	2.4**	0.02	0.5	1.0	1.5	82.8
4	1.0	2.8	3.5	4.3	—	2.7	3.3	2.5	172.0
						5.4		5.0	233.5
4*		2.8	2.4	—	—	1.9		+1.0	307.0
5	1.0	1.7	1.9	2.6	—	1.1	2.0	3.0	278.0
5*			2.8	—	—	1.1		+1.0	311.0
6	1.0	0.4	1.6	2.6	—	1.0	0.5	3.0	252.0
6*			1.0	2.6	—	0.5		+2.0	317.0
7	1.0	1.7	2.1	2.6	—	1.6	2.0	2.0	345.0
8	1.0	1.7	2.1	2.6	0.18	1.6	2.0	2.0	313.0

* Опыт был продолжен после декантирования реакционной массы, последующей загрузки в реактор дополнительного количества Ca(OH)₂ и возобновления процесса карбонатации;

** В качестве промотора использовался метанол.

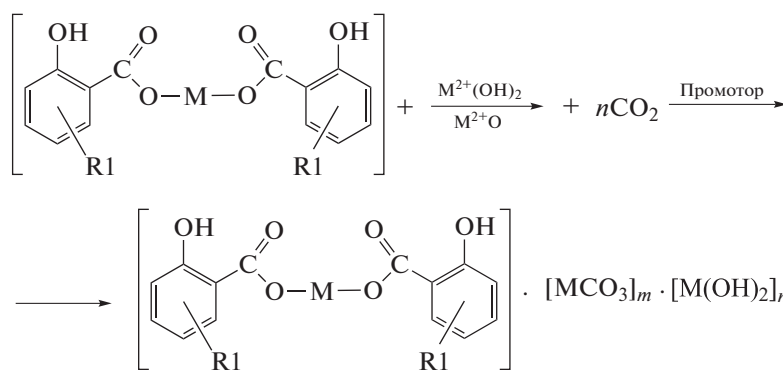
В ходе отработки процесса было установлено, что с увеличением мольного соотношения MgO : H₂O до 1.0 : 2.2 (при их стехиометрическом соотношении 1.0 : 1.0) получаемый при избытке воды алкилсалицилат магния имеет несколько большую щелочность. Очевидно, в этом случае вода ускоряет процесс перехода оксида магния в гидроксид, что и способствует более полному прохождению реакции. Однако, следует отметить, что избыток воды может отрицательно повлиять на процесс кар-

бонатации на следующем этапе синтеза высокощелочных присадок.

Повышение мольного соотношения MgO : ТАСК с 1.0 : 1.2 до 1.0 : 2.0 не приводит к росту щелочного числа полученного продукта (табл. 2, обр. № 3 и 6).

Синтез высокощелочных магнийсодержащих алкилсалицилатных присадок

Высокощелочные присадки получают в процессе карбонатации НАСМ в присутствии оксида магния или гидроксида кальция:



Суть карбонатации состоит в получении устойчивой дисперсии карбоната щелочноземельного металла в масле. Алкилсалицилатные

присадки представляют собой коллоидную систему, состоящую из небольших агрегатов мицелл. Мицеллы состоят из карбонатного заряда (MgCO₃ или

CaCO₃) и адсорбционной оболочки (алкилсалицилата). В углеводородной среде мицеллы сольватируются и стабилизируются [6].

На процесс карбонатации оказывает влияние множество факторов: количество поданного диоксида углерода, продолжительность его поглощения, температура, наличие воды, соотношение исходных реагентов, порядок загрузки, а так же соотношение вода : промотор [6].

Синтез магний-магниевой алкилсалицилатной присадки

В данном разделе исследована возможность получения высокощелочной магний-магниевой присадки карбонатацией НАСМ с использованием оксида магния отечественного производства на обеих стадиях процесса.

При синтезе в качестве исходного сырья использовали образцы НАСМ (табл. 2, № 2, 3 и 6), характеризующиеся щелочными числами 62.7, 60.8 и 60.2 мг КОН/г соответственно.

В данной работе рассмотрены два направления:

- возможность получения высокощелочной присадки непосредственно из НАСМ, причем карбонатация производится при добавлении оксида магния, воды в виде суспензии однородной консистенции, под воздействием CO₂ в присутствии промотора (табл. 3, синтезы 1, 2);
- карбонатация той же смеси реагентов, но согласно технологии, в реакционную смесь добавляют ТАСК и масло в соотношении последних 1.0 к 1.5 к 1.0 части НАСМ (табл. 3, синтезы 3–5);

В качестве промотора при получении магний-магниевой присадки использовали изопропанол, в отдельных опытах изопропанол с добавлением в качестве сопромотора ледяной уксусной кислоты.

В опыте 1 в готовую суспензию состоящую из оксида магния, воды в мольном соотношении 1.0 : 1.0 и промотора при перемешивании загружали НАСМ и бензин. Во время синтеза наблюдался большой проскок углекислого газа. Общее время синтеза 5 ч. Продукт представлял собой подвижную жидкость оранжевого цвета со щелочностью 106 мг КОН/г.

При проведении опыта 2, в результате добавки сопромотора – уксусной кислоты, удалось существенно увеличить щелочность и получить продукт с ЩЧ 189 мг КОН/г.

В качестве сырья для опытов 3–5 использовали смесь НАСМ и дополнительного количества ТАСК, взятых в мольном соотношении 1.0 : 3.0. Синтезы проводили в присутствии сопромотора – уксусной кислоты в мольном соотношении промотора изопропанола в соотношении 1.0 : 10.0.

Опыт 3 проведен при одновременной загрузке всех реагентов. Через 5 часов получили продукт с ЩЧ 195.4 мг КОН/г.

В опыте 4 в реактор загружали НАСМ, ТАСК, бензин и воду. Реакционную массу нагревали до 40°С и при постоянном перемешивании подавали заранее приготовленную суспензию оксида магния в масле. Через 4 ч реакции щелочность продукта достигла 196.2 мг КОН/г.

Опыт 5 провели с целью установления возможности получения высокощелочного продукта за счет увеличения концентрации активной составляющей оксида магния в три раза в реакционной смеси, сохранив при этом соотношение НАСМ, промоторов и воды на том же уровне, что и в опыте 4. Полученный продукт прозрачный, вязкий, мало текучий при комнатной температуре. Однако, необходимого уровня щелочности (более 280 мг КОН/г) достигнуть не удалось.

Таким образом, изменение условий синтеза (природа и соотношение компонентов, порядок проведения опытов и пр.) не привели к получению присадки с достаточным уровнем щелочных свойств.

Синтез магний-кальциевой алкилсалицилатной присадки

Далее, была исследована возможность получения высокощелочной магний-кальциевой присадки карбонатацией НАСМ, синтезированного на оксиде магния отечественного производства, в присутствии гидроксида кальция.

При синтезе высокощелочной магний-кальциевой присадки в качестве исходного сырья использовали образцы НАСМ № 2, 3 и 6 (табл. 2), характеризующиеся щелочным числом 62.7, 60.8 и 60.2 мг КОН/г соответственно. Результаты исследований по синтезу приведены в табл. 4.

Как следует из полученных результатов, в отсутствие дополнительного количества воды (опыт 1) реакция карбонатации не протекает, и щелочное число продукта практически равно исходному для НАСМ. Использование в качестве промотора метанола (опыты 2 и 3), приводило к образованию геля, по этой причине в дальнейших опытах применяли изопропиловый спирт. Увеличение количества промотора и воды имело следствием повышение щелочного числа.

Увеличенные соотношения растворителя и промотора к НАСМ (в опыт 4 по сравнению с опытом 1), позволило повысить щелочное число продукта до 233.5 мг КОН/г после 5 ч синтеза. Затем был применен новый способ синтеза, заключающийся в том, что реакционную массу декантировали, а в реактор загрузили дополнительное количество щелочи. В результате, после повторной

Таблица 5. Сравнительная характеристика образцов высокощелочной магний-кальциевой алкилсалицилатной присадки

Наименование показателей	Значение показателей		Метод контроля
	образец № 6	образец № 8	
Щелочное число, мг КОН/г	317.0	313.0	По ГОСТ 11362
Содержание активного вещества, мас. % масс	51.1	70.0	По п.5.4 ТУ 0257-004-48120848-98 “Детерсол 300”
Показатель преломления, n_D^{20}	1.50521	1.50830	Методика
Растворимость в масле	Полная	Полная	По п.5.5 ТУ 0257-004-48120848-98 “Детерсол 300”
Массовая доля воды, мас. %	Отсутствие	Отсутствие	По ГОСТ 2477
Кинематическая вязкость при 100°C, мм ² /с	22.01	129.48	По ГОСТ 33-66
Плотность, г/см ³	1.087	1.054	По ГОСТ 3900
Массовая доля, %			По ГОСТ 12417
– сульфатной золы	37.5	33.8	
– магния (расчетно)	1.29	1.29	
– кальция (расчетно)	9.13	8.01	
Индукционный период осадкообразования в масле М-11 с 6% присадки, Осадок, мас. %	0.18	0.26	По ГОСТ 11063

карбонатации в течение 1 ч, получили продукт со щелочностью 307.0 мг КОН/г.

Опыт 5 проводили при повышенном соотношении НАСМ в расчете на то, что его избыток сможет обеспечить получение более высокого щелочное число. Действительно, уже за 3 ч карбонатации получили продукт со щелочным числом 278.0 мг КОН/г. Затем, как и в опыте 4, реакционную массу декантировали, и провели повторную карбонатацию в течение 1 ч с дополнительным количеством щелочи. Получили продукт со щелочным числом 311 мг КОН/г. Опыт 6 проводили, изменив соотношение гидрооксид кальция : промотор. Получен продукт с щелочным числом 252.0 мг КОН/г после синтеза 3.0 ч. Проведенный новый способ синтеза с повторной карбонатацией, предполагающий введение свежего гидроксида кальция в реактор позволил повысить щелочность продукта до 317 мг КОН/г за 2.0 ч. Следует отметить, что снижение массового соотношения бензина-растворителя к НАСМ до 0.5 не сопровождается снижением результатов карбонатации.

Опыты 7 и 8 при одинаковой загрузке сырьевых компонентов отличаются подготовкой реакционной массы для карбонатации. В опыте 11 загрузку всех реагентов на реакцию осуществляли их последовательной подачей непосредственно в реактор. Кроме этого в опыте 8 использовали сопромотор – уксусную кислоту. В результате за 2 ч

карбонатации получили очень вязкий продукт со щелочностью 345.0 мг КОН/г.

Опыт 7 проведен карбонатацией предварительно подготовленной суспензии гидроокиси кальция в НАСМ. В результате опыта получен текучий продукт со щелочностью 313.0 мг КОН/г. Сопоставление опыта 7 с опытами 1–3 явно свидетельствует о том, что применение промотора изопропанола предпочтительно перед метанолом. Важно также введение воды в реакционную массу. Введение сопромотора – уксусной кислоты, как к изопропанолу, так и к метанолу явно не стимулирует процесс карбонатации (опыты 2, 3, 7 и 8). Из результатов, представленных в опытах в табл. 4, также видно, что при получении высокощелочных образцов магний-кальциевой алкилсалицилатной присадки предпочтительна двухступенчатая карбонатация с добавлением свежего оксида кальция.

В результате исследований получено 4 образца высокощелочной магний-кальциевой присадки с общей щелочностью 280–320 мг КОН/г, удовлетворяющих требованиям. При этом высокая щелочность продуктов реакции достигнута как при одновременной загрузке исходных реагентов, так и при использовании в качестве сырья карбонатации предварительно подготовленной суспензии гидроксида кальция в НАСМ.

Характеристика образцов высокощелочной магний-кальциевой алкилсалицилатной присадки, удовлетворяющих требованиям по щелочному показателю, приведена в табл. 5.

Образцы № 6 и 8 были получены при одинаковых загрузках реагентов, но в разных технологических условиях: образец № 6 двухступенчатой карбонатацией, образец № 8 с использованием в качестве сопромотора уксусной кислоты.

Из табл. 5 видно, что при сходных щелочных числах образцов они имеют различные показатели по содержанию активного вещества, вязкости, плотности, показателю преломления. Зольность образцов так же различается, но оба показателя меньше, чем зольность “Детерсола 300” (по ТУ 0257-004-48120848-98 массовая доля сульфатной золы не более 43.8 мас. %).

При определении индукционного периода осадкообразования присадки “Детерсол 300” по ТУ 0257-004-48120848-98 массовая доля осадка в масле не должна превышать 0.5 мас. %. Исходя из полученных результатов содержания осадка после испытания в течение 50 ч исследованных образцов в составе масла М-6 для образца № 6 – 0.18, для образца 8 – 0.26 мас. %, можно сказать, что образцы выдержали испытание по этому показателю.

Таким образом, был исследован ряд способов синтеза высокощелочной малозольной магний-

магниевой и магний-кальциевой алкил(C₁₆–C₁₈)салицилсалицилатной присадки на базе оксида магния отечественного производства (ГОСТ 4526-67 и по ГОСТ 844-79). Установлено, что с вовлечением в процесс карбонатации образцов оксида магния отечественного производства, высокощелочную магний-магниевую присадку с уровнем щелочности 280–320 мг КОН/г получить невозможно. Щелочное число полученных образцов не превышает 200 мг КОН/г. Получены образцы высокощелочной магний-кальциевой присадки с уровнем щелочности 307–317 мг КОН/г и кинематической вязкостью, не превышающей 130 мм²/с.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Salino P, Volpi P.* // Annali di Chimica. 1987. 77. № 1–2. P. 145.
2. *Dawson C., Ratner A., Roberts L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. № 3. P. 45.
3. *Буссе Петер* // Патент РФ № 2427615, С10М159/20, С10N40/25. 27.08.2011.
4. *Фиалковский Р.В., Гречко А.Н.* // Нефтепереработка и нефтехимия. Киев: Наук. Думка, 1976. Вып. 14. С. 18.
5. *Грязнов Б.В., Краснянская Г.Г., Левин А.Я.* // Улучшение качества смазочных масел и присадок. М.: ВНИИ НП, 1976. Вып. XIV. С. 99.
6. *Лейметер Т.* // Дис. ... к.т.н. Москва: Рос. гос. ун-т нефти и газа им. И.М. Губкина, 2002. 109 с.