

Предлагаемое изобретение относится к химической и нефтехимической промышленности и касается состава и способа получения адсорбционно-активной присадки, предназначенной для применения в мыловаренной промышленности взамен кокосового масла и в качестве концентрата водосмешиваемых смазочно-охлаждающих технологических средств (СОТС) для механической обработки металлов в машиностроительной промышленности, в качестве водорастворимого связующего абразивных композиций (паст и суспензий) для машинной доводки и полирования прецизионных подшипников, а также для обработки полупроводниковых и диэлектрических материалов алмазным инструментом.

Известно широкое использование в мыловаренной промышленности кокосового масла в качестве одного из компонентов хозяйственных и туалетных мыл. Однако оно является дефицитным импортируемым продуктом, отечественная промышленность его не выпускает. Поэтому актуальным является -вопрос об альтернативной замене кокосового масла в мыловаренном производстве.

В области производства водосмешиваемых СОТС известны составы и способы их получения, в которых в разных технологических условиях используют оксосинтез таких продуктов, как сланец [Авт.св. СССР № 654674, кл. С 10 М 7/22 от 30.03.79], смесь нефтяных гудронов и гудронов от дистилляции жирных кислот, выделенных из соалсто-ков растительных масел [Авт.св. СССР № 1086806, кл. С 10 М 7/16 от 19.02.82], талловое масло [Авт.св. СССР № 960236, кл. С 10 М 5/14 от 23.09.82, № 1122687, .ел. С 10 М 1/20 от 07.11.84], жирные кислоты растительных масел, фракции C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> и смоляные кислоты [Авт.св. СССР № 1046278, кл. С 10 М 3/02 от 07.10.83], синтетические жирные кислоты и побочные продукты производства жирных кислот [Авт.св. СССР №925999, кл. С 10 М 7/20 от 08.05.80]. Однако в результате того, что оксосинтез проводится в довольно жестких условиях и окислению подвергается сложная смесь соединений, химический состав конечного продукта трудно спрогнозировать. К тому же он содержит смолистые и другие вещества сложной химической природы, что жестко регламентирует сферу его дальнейшего использования. Кроме того, ряд производств, связанных с окислением и получением широко использовавшихся ранее продуктов, например полифункциональных кислородсодержащих соединений (ПФКС-1) [Авт.св. СССР № 511312, кл. C07 C27/00 от25.04.76] закрыты в настоящее время по ряду причин, в том числе экологического плана, в связи с чем эффективные СОТС на их основе не производятся.

Известно применение о качестве СОТС эфиров СЖК, кислот соапстоков хлопкового масла и спиртов, фракции C17-C3.0 [Авт.св. СССР № 1063118, кл. С 10 М2/24 от 16.03.82], жирных кислот процесса пиролиза касторового масла, гудронов от дистилляции жирных кислот, выделенных из соапегоков растительных масел [Авт.св. СССР №899637, кл. С 10 М 1/20 от 23.01.82, Бк 1168592, кл. С 10 М 173/00 от 23.07.85], кислот из соапстоков растительных масел и продуктов их этерификации спиртами [Авт.св. СССР № 1063118, кл. С 10 М 7/24 от 16.03.82] и омыления алкилоламином и щелочью [Авт.св. СССР № 1502609, кл. С ЮМ 163/00 от 23.08.89], растительного масла и саломасного соапстока [Авт.св. СССР № 279844, кл. С 10 М 3/24 от 24.03.69]. Однако СОТС на касторовом масле не могут быть широко использованы из-за его крайней дефицитности, а другие - на обеспечивают комплекс необходимых смазочных и технологических свойств, а также имеют ограниченную сферу применения.

Наиболее близким техническим решением по своей сути и достигаемому эффекту является смазка технологическая "Гидропол-1", выпускавшаяся Бердянским опытным нефтемаслозаводом по ТУ 38 УССР 201386-84, зарегистрированным 29.11.84 г. (прилагается). Смазка "Гидропол-1" представляет собой триэтаноламиновое производное полифункциональных кислородсодержащих соединений (ПФКС-1) и содержит, мас. %:

<b>Полифункциональные кислородсодержащие соединения ПФКС-1</b>	<b>70</b>
<b>Триэтаноламин</b>	<b>30</b>

(Технологическая карта на изготовление смазки "Гидропол-1" Бердянского опытного нефтемаслозавода, утвержденная 25.10.88 г., прилагается). Смазку "Гидропол-1" использовали в качестве связующего абразивных паст для полирования и доводки поверхностей металлических деталей. Полировально-доводочная паста защищена авт.св. СССР № 910713, кл. С 09 G 1/02 от 07.03.82 г. Но в настоящее время в связи с закрытием, в основном, по экологическим соображениям производства оксосинтеза органических соединений", в том числе и ПФКС-1 - основного сырья для изготовления смазки "Гидропол-1" - этот продукт не выпускается. Смазкой, альтернативной "Гидрополу-1", отечественная промышленность не располагает. В связи с этим проблема разработки альтернативного смазке "Гидропол-1" продукта из недефицитного сырья, которым располагает Украина, и по технологии, приемлемой в экологическом плане, приобретает особое значение.

Задачей предлагаемого изобретения является разработка состава продукта из недефицитного сырья и экологически приемлемого способа его получения, обеспечивающего селективность образования основного продукта с определенной совокупностью свойств, обуславливающих его применение в качестве заменителя кокосового масла в масловаренном производстве и эффективного концентрата водосмешиваемых СОТС многоцелевого назначения. Поставленная задача достигается тем, что наряду с триэтаноламином состав содержит о качестве кислородсодержащего соединения модифицированные жирные кислоты с кислотным числом 150-165 мгКОН/г, полученные путем ступенчатого каталитического (катализатор КмnO<sub>4</sub>) окисления кислородом воздуха кислот, выделенных из соапстоков светлых растительных масел, а также исходные (немодифицированные) жирные кислоты, выделенные из соапстоков светлых растительных масел при следующем соотношении компонентов, мас. %:

**Жирные кислоты,  
выделенные из соапста-  
ков светлых растительных  
масел, модифицированные  
до кислотного  
числа 150–165 мгКОН/г 45–59  
Триэтаноламин 22–30  
Жирные кислоты,  
выделенные из соапстоков  
светлых растительных масел 19–25**

Физико-химическая характеристика исходных сырьевых компонентов приведена в табл.1.

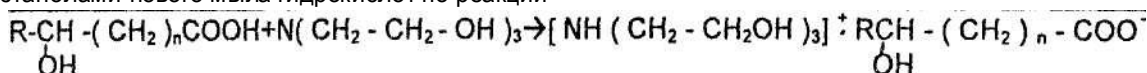
Пример изготовления предлагаемого состава адсорбционно-активной присадки "Амирол-М".

В аппарат, снабженный перемешивающим устройством, рубашкой для нагрева и охлаждения масляным теплоносителем, барботером воздуха загружают в расчете на 1 т готовой продукции 520 кг смеси кислот, выделенных по общепринятой технологии из соапстоков светлых растительных масел, в основном, подсолнечного, соевого и др. Кислоты характеризовались показателями качества, приведенными в табл. 2, пункт I. Затем поднимают температуру в аппарате до 50-60°C, вводят водный раствор катализатора окисления - перманганата калия в количестве 0,2% вес. к загружаемым кислотам, начинают перемешивание и барботирование воздуха с расходом 35-40 м<sup>3</sup> на 1 т/час, приступают собственно к осуществлению ступенчатого процесса окисления смеси кислот, обеспечивающего селективность получения конечного продукта. Авторы предполагаемого изобретения стремились синтезировать продукт, альтернативный ПФКС-1, но в большей мере - кислотам касторового масла, так как анализ патентной литературы и практика применения ранее известных разработок показывает целесообразность и эффективность его использования, а сдерживающим началом являются экологически несовершенная технология производства ПФКС-1 и дефицитность касторового масла. Процесс оксосинтеза осуществляют таким образом, чтобы добиться преимущественного возрастания гидроксильного числа, что свидетельствовало бы об образовании оксисоединений, минимального падения йодного числа - сохранение ненасыщенности кислот, и минимального количества смолистых веществ. Для этого, после тщательного перемешивания кислоте катализатором на последующей стадии технологического процесса поднимают температуру в реакторе до 100-105°C, увеличивают расход воздуха до 55-60 м<sup>3</sup> 1 т/час и окисляют продукт в течение 3-4 часов. Первая ступень окисления считается законченной. На первой ступени окисления происходит накопление кислотоподобных продуктов, что ведет к кратковременному возрастанию кислотности на 20-25 мгКОН/г, эфирного числа на 10-15 единиц. Наиболее активно, судя по изменению гидроксильного числа, происходит образование гидроксикислот. Гидроксильное число, отсутствующее в исходных кислотах, достигает 50-60 мгКОН/г, йодное число снижается на 10-15 единиц по сравнению с исходными кислотами. Таким образом, на первом этапе окисления образуется продукт, характеризующийся показателями качества, приведенными в табл. 2, пункт II. Далее приступают ко второму этапу процесса окисления кислот кислородом воздуха. Во избежание образования дикарбоновых кислот, а также смолоподобных веществ, получающихся в результате сложных реакций между промежуточными продуктами деструктивного окисления исходных жирных кислот, на втором этапе оксосинтеза, не изменяя расход воздуха, снижают температуру в реактор до 90-95°C и продолжают процесс окисления 8-10 часов. При этом происходит падение кислотного числа до 150-165 мгКОН/г, эфирное число изменяется незначительно, на 2-3 единицы, в такой же мере изменяется и йодное число - уменьшается на 10-15 единиц. Наиболее динамично на этой стадии протекает образование гидроксикислот (моно- и ди-). Гидроксильное число к концу второго этапа процесса окисления достигает 160-170 мгКОН/г. По достижении указанных выше показателей качества оксидата прекращают подачу воздуха, снижают температуру в реакторе до 55-60°C. Процесс получения модифицированных жирных кислот на этом считают законченным. Характеристики оксидата по завершении второго этапа окисления приведена в табл. 2 пункт III.

Как показывают данные, приведенные в табл.2, авторам предполагаемого изобретения удалось синтезировать кислородсодержащие соединения нового типа, отличающихся от известных тем, что при сохранении достаточно высокой ненасыщенности, они довольно вязки и содержат наибольшее количество веществ, нерастворимых в петролейном эфире, но растворимых в спирте, в том числе гидроксикислот (моно- и ди-). Этот продукт по своему составу и свойствам оказался наиболее близким к кислотам натурального происхождения, выделенным из соапстоков касторового масла, основу которого составляют триглицериды рицинолевой кислоты, что и послужило предпосылкой для его эффективного использования а качестве отечественного

сырья в производстве адсорбционно-активной присадки.

Технологический процесс приготовления адсорбционно-активной присадки "Амирол-М" далее состоит в следующем. В том же самом реакторе, поднимают температуру до 70-80°C и вводят 260 кг триэтаноламина, перемешивают продукт в течение 1-1,5 часа. При этом частично происходит образование комплексного триэтанолами-нового мыла гидроксикислот по реакции



Затем поднимают температуру в реакторе до 140-150°C, выдерживают продукт при этой температуре в течение получаса, после чего снижают ее до 80-90°C. Многофункциональность исходных сырьевых компонентов в условиях предложенного авторами режима технологического процесса обуславливает получение широкой гаммы соединений, обеспечивающих, в конечном счете, эффективность конечного продукта. Так, при совместном нагревании модифицированных жирных кислот и триэтаноламина в интервале

температур 90-150°C гидроксикислоты и амины могут вступить в реакцию с образованием сложных эфиров амина:



(радикал содержит OH-группу), внутренних сложных эфиров - лактонов, сложных эфиров, являющихся в то же время оксикислотой - эстолидов, дважды сложных эфиров - лактидов. Кроме того, в результате реакции полимеризации и конденсации возможно образование макромолекул сложного состава (типа алкилолаамидов) со специфическими свойствами. Продукт, полученный на описанной выше стадии технологического процесса довольно щелочной, маловязкий, с высокой пенообразующей способностью, коррозионно- и биологически активный (отрицательно воздействует на кожу). Поэтому на заключительной стадии технологического процесса, не изменяя температурного режима (80-90°C), в реактор вводят 220 кг исходных (не окисленных) жирных кислот, выделенных из soapстоков светлых растительных масел. За счет введения этих кислот температура процесса снижается до 65-75°C. Такое количество кислот - выше стехиометрически необходимого для нейтрализации свободной щелочи и образования среднего мыла - было установлено авторами предполагаемого изобретения в процессе проведения специально поставленных экспериментов, как оптимальное для получения кислого комплексного триэтаноламинового мыла:

$m[\text{NH}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH})_3]^+\text{COOR-n RCOOH}$ , ( $m = 1$ ,  $n = 3$ ), играющего определенную роль в обеспечении конечного продукта такой совокупностью свойств, как растворимость в жесткой воде, необходимая вязкость, достаточно высокие смазывающие и антикоррозионные свойства, бактерицидная устойчивость и низкая токсичность. Установление оптимального молярного соотношения комплексного триэтаноламинового мыла ( $m$ ) и кислоты ( $n$ ), равное 1:3, в молекуле кислого мыла также явилось результатом проведения авторами специально поставленных экспериментов. По завершении данной стадии технологического процесса температуру в реакторе снижают до 60-65°C и производят слив готового продукта в тару. Процесс приготовления адсорбционно-активной присадки "Амирол-М" считают законченным.

Примеры образцов предлагаемой адсорбционно-активной присадки "Амирол-М", изготовленных по приведенной выше технологии с указанием концентраций входящих в них компонентов, приведены в табл.3.

Предложенная авторами стадийность и режим технологического процесса, а также порядок загрузки компонентов и их соотношение обусловлены целенаправленностью на получение эффективного конечного продукта. Другие варианты технологического процесса, опробованные авторами при разработке предлагаемого состава адсорбционно-активной присадки, приводят к снижению ее качества. Следует отметить, что модифицированные жирные кислоты и вся присадка в целом могут быть получены как в едином технологическом процессе, так и раздельно. Отдельно полученные модифицированные жирные кислоты могут быть использованы как новый сырьевой компонент в производстве других веществ и материалов. Кроме того, подбор сырьевых компонентов в определенном сочетании и особый способ их технологической обработки позволили авторам получить композицию со свойствами, которые не могли быть прогнозированы, особенно в отношении универсальности ее применения. Зачастую для обеспечения в композициях антикоррозионных, противозадирных и других свойств подбирают состав компонентов, каждый из которых обеспечивает одно функциональное свойство, в то время, как в предлагаемой одна многофункциональная композиция одновременно обеспечивает ряд положительных свойств, необходимых конечному продукту. Адсорбционно-активная присадка, названная "Амирол-М", представляет собой сбалансированную композицию водорастворимых адсорбционно-активных, антикоррозионных, противозадирных веществ и характеризуется следующими показателями физико-химических свойств (табл.4).

Данные, приведенные о табл.4, показывают, что адсорбционно-активная присадка "Амирол-М" представляет собой кислый, довольно вязкий продукт с антикоррозионными свойствами, стабильный при хранении. При смешении с водой он также образует стабильные эмульсии, обладающие достаточно высокими смазывающими, антизадирными свойствами с pH среды в пределах 8-9. Опыт эксплуатационных испытаний показал, что присадка обладает биоцидными свойствами (не подвержена воздействию грибов и бактерий), не загнивает. Согласно протоколу первичной токсикологической экспертизы Украинской фармацевтической академии от 08.12.93 г. "Амирол-М" отнесен в IV группе малотоксичных химических соединений. Министерством охраны здоровья Украины и АО "Укрмасложирпром" "Амирол-М" допущен к применению взамен кокосового масла при изготовлении туалетного мыла I и II группы. В качестве оптимального принят образец 3 с наименьшей щелочностью (что наиболее важно при использовании "Амирола-М" взамен кокосового масла в производстве мыла), с наилучшими смазывающими свойствами и стабильностью как самого продукта, так и водного раствора при достаточно высокой кислотности, необходимой для обеспечения биоцидных свойств.

Отклонение количественного соотношения компонентов в составах 1 и 5 от заявляемых пределов (образцы 2, 3, 4), вызывают ухудшение антикоррозионных, противозадирных свойств и стабильности рабочих эмульсий. Опытно-промышленные партии присадки "Амирол-М" с физико-химическими характеристиками образцов 2,3 и 4 испытаны с положительными результатами в мыловаренной промышленности, приняты к широкому внедрению на Украине и проходят испытания в странах СНГ. Так в мыловаренном цехе АО "НПКК" "Алые паруса" 01.11.94 г. изготовлено туалетное мыло I и II группы без применения кокосового масла. Приготовленное с использованием "Амирола-М" мыло полностью соответствовало требованиям ГОСТ 28546-90. На Винницком и Запорожском масложиркомбинатах присадка "Амирол-М" успешно испытана при изготовлении мыла хозяйственного твердого "Натурального". Потребность в присадке "Амирол-М" только по Запорожскому масложиркомбинату составляет 120 т на 1996 г. Уникальность свойств присадки "Амирол-М" позволила использовать ее в качестве эффективной СОТС в процессе металлообработки, в том числе на операциях 1 и 2 доводки шариков подшипников, где она заменила ранее применявшуюся смазку "Гидропол-1", снятую с производства из-за дефицитности сырья. На Харьковском тракторном заводе 13.03.95 г.

проведены испытания присадки "Амирол-М" на операциях виброполирования и токарно-винторезных станках. Отмечено, что 3%-ный раствор присадки "Амирол-М" обладает высокими моющими, смазывающими, охлаждающими и антикоррозионными свойствами, нетоксичен, биологически устойчив. Использование СОЖ на основе присадки "Амирол-М" способствует снижению шероховатости обрабатываемой поверхности. В мае 1995 года 3%-ный раствор присадки "Амирол-М" успешно испытан в воинской части 74218 на токарных, фрезерных и расточных станках. Установлена пригодность "Амирола-М" для применения при механической обработке металлов. Отмечено, что "Амирол-М" не вызывает отрицательного воздействия на состояние воздействия на состояние здоровья станочников.

Т а б л и ц а 1

Наименование компонентов и их прямое назначение	Показатели качества и их величина	
Жирные кислоты, выделенные из со- апстоков светлых растительных ма- сел, выпускаются по технологической карте Бердянским АО "Азмол" от 25.09.95 г. Используют эти кислоты в составах пластичных смазок и СОТС	Групповой состав:	
	Карбоновые кислоты насыщенные	8,3%
	Карбоновые кислоты ненасыщенные	90,0%
	неомыляемые вещества	1,7%
	кислотное число	170–
	эфирное число	190 мгКОН/г
	гидроксильное число	3–7 мгКОН/г
	йодное число	отсутствует
	содержание веществ, нерастворимых в петролейном эфире, растворимых в спирте	105–120 г I <sub>2</sub> на 100 г про- дукта
	отсутствие	
Жирные кислоты, выделенные из со- апстоков светлых растительных ма- сел, модифицированные, синтези- руют в процессе изготовления при- садки "Амирол-М". Впервые примене- ны для изготовления адсорбционно-активной присадки "Амирол-М"	Групповой состав:	
	карбоновые кислоты насыщенные	3,0%
	гидроксикислоты насыщенные	6,0%
	гидроксикислоты ненасыщенные, со- держащие эпоксигруппу	14,0
	неомыляемые вещества	1,2%
	эфиро-кислоты	5,0%
	кислотное число	150–
	эфирное число	165 мгКОН/г
	гидроксильное число	10–18 мгКОН/г
	йодное число	165–
Тристаноламин выпускают по ТУ 6-02-916-79. Применяется для газоочистки, для получения чистой уг- лекислоты, парфюмерии, цементной промышленности и др.	содержание веществ, нерастворимых в петролейном эфире, растворимых в спирте	170 мгКОН/г 80–90 г I <sub>2</sub> на 100 г продукта
	85–95%	

Таблица 2

№ п/п	Продукт	Кислот. число, мг/КОН/г	Эфирн. число, мг/КОН/г	Гидрокс. число, мг/КОН/г	Йодное число, г I <sub>2</sub> на 100 г продукта	Содерж. в-в, не- раств. в петрол. эф., рас- творим. в спирте, %	Вязкость кинема- тич. при 50°C, мм <sup>2</sup> /с
1	Жирные кисло- ты, выделенные из soapстоков светлых расти- тельных масел (исходные)	180	5	отс.	118	отс.	13,4
2	Оксидат после первой ступени окисления	205	15	55	105	39	48,5
3	Оксидат после второй ступени окисления (моди- фицированные жирные кислоты)	160	17	165	90	93	94,4
4	Жирные кисло- ты, выделенные из soapстоков касторового мас- ла	168	10	136	82	76	134,8
5	Полифункцио- нальные кисло- родсодержащие соединения (ПФКС-1)	310	220	41	2	44	39,5

Таблица 3

Компоненты	Содержание в образцах, мас. %				
	1	2	3	4	5
Жирные кислоты, выделенные из соап-стоков светлых растительных масел, модифицированные до кислотного числа 150–165 мгКОН/г	35	45	52	59	64
Триэтаноламин	35	30	26	22	20
Жирные кислоты, выделенные из соап-стоков светлых растительных масел	30	25	22	19	16

Таблица 4

Показатели	Образцы					Гидро-пол-1 (прото-тип)
	1	2	3	4	5	
Кислотное число, мгКОН/г	31,3	47,2	52,0	41,8	61,3	85,0
Вязкость кинематическая при 50°C, мм <sup>2</sup> /с (ГОСТ 33-82)	440	498	530	541	593	860
Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup> (ГОСТ 3900-85)	970	1008	1000	1020	1080	1100
Стабильность при хранении (ТУ 38.301-48-49-94 п.4.3)	выд.	выд.	выд.	выд.	выд.	выд.
Коррозионное воздействие на чугун СЧ-20 ГОСТ 1412-85 (ГОСТ 6243-75, раздел 2.1)	выд.	выд.	выд.	выд.	н/выд.	выд.
Содержание воды (ГОСТ 2477-65)	2,1	2,0	2,4	2,6	2,8	5,0
3%-ная водная смесь						
Стабильность: количество масла или "сливок", выделившихся в течение 2 ч (ТУ 38.301-48-49-94, п.4.6)	выд.	выд.	выд.	выд.	н/выд.	выд.
Значение pH (ГОСТ 6243-75)	9,0	8,1	8,0	8,3	7,9	9,5
Смазывающие свойства на ЧШМ:						
нагрузка сваривания, Н	1120	1410	1780	1410	1260	1260
кГс	112	141	178	141	126	126
критическая нагрузка, Н	630	790	890	794	710	710
кГс	63	79	89	79	71	71
индекс задира, Из	40,6	49,8	56,3	51,9	44,0	43,9