



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

239392
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 143/90

[22] Prihlásené 22 05 84
[21] (PV 3823-84)

[40] Zverejnené 15 05 85

[45] Vydané 15 06 87

[75]

Autor vynálezu

KOSTÚROVÁ ALICA ing., BRUSNO; KEKEŇÁK JÁN ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy olejorozpustných sulfokyselín a bieleho oleja s vytváraním nízkoviskózneho kyselinového kalu

1

2

Vynález sa vzťahuje na zlepšený spôsob prípravy olejorozpustných sulfokyselín a bielych olejov z minerálnych olejov a ich rafinátov sulfonáciou kontaktným plynom alebo plynným kyslíčnikom sírovým zriedeným inertným plynom s obsahom 2 až 30 perc. objemových kyslíčnika sírového, pričom sa do sulfónovaného oleja pridá kyselina sírová alebo oleum s obsahom celkového kyslíčnika sírového 40,0 až 87,2 % hmotnostného, v množstve 0,1 až 8,0 % hmotnostných, počítanom ako stopercentná kyselina sírová na východzí olej, s výhodou kyselina sírová 90 až 98 percentná v množstve 1,0 až 1,5 % hmotnostného, čím sa zabezpečí potrebná nízka viskozita, dobrá tekutosť a manipulovateľnosť vytváraných kyselinových kalov.

Vynález sa vzťahuje na zlepšenie spôsobu prípravy olejorozpustných sulfokyselín a bielych olejov z minerálnych olejov a ich rafinátov sulfonáciou jednostupňovou alebo viacstupňovou, násadovou, alebo kontinuálnou kysličníkom sírovým vo forme kontaktného (konverzného) plynu s obsahom kysličníka sírového okolo 5 až 9 % objemových, alebo kysličníkom sírovým zriedeným inertným plynom s obsahom kysličníka sírového 2 až 30 % objemových, ktorým sa zabezpečí požadovaná nízka viskozita vedľajšieho odpadného produktu kyselínového kalu, ktorá je potrebná pre jeho pohyb a transport vo výrobnom zariadení, prídavkom malého množstva kyseliny sírovej alebo olea do sulfónovaného oleja.

Pri sulfonácii minerálnych olejov, používaných hlavne vo forme selektívnych rafinátov, selektívnych rafinátov hydrogenovaných, alebo hydrogenátov vzniká veľmi pestrá zmes reakčných splodín, ktoré sa delia na dve hlavné skupiny. Jednu skupinu tvoria sulfokyseliny rozpustné v uhľovodíkovom oleji, nazývané tiež mahagónové kyseliny. Druhú skupinu tvoria sulfokyseliny nerozpustné v uhľovodíkovom oleji, ktoré sa nazývajú tiež zelené kyseliny. Zelené kyseliny sa zhromažďujú v kyslom kale, ktorý sa oddelí od sulfónovaného oleja ako spodná vrstva o väčšej špecifickej hmotnosti gravitačnou sedimentáciou alebo pomocou odstredivky.

V oleji rozpustné ropné sulfokyseliny sú monosulfokyseliny, ktorých sulfoskupina je viazaná buď na uhľovodíkové radikály pozostávajúce z aromaticko-nafténického jadra, na ktoré je naviazaná pomerne dlhá parafinická reťaz a tento typ kyselín odpovedá veľmi kvalitným, čistým mahagónovým kyselinám, alebo sulfoskupina je viazaná na kyslíkatý zvyšok odvodený od vyššie uvedeného typu radikálov.

K ropným sulfokyselinám nerozpustným v oleji patria jednak monosulfokyseliny, ktorých sulfoskupina je viazaná na radikál pozostávajúci z aromaticko-nafténického jadra s krátkymi parafinickými reťazcami (uhľovodíkové sulfokyseliny), alebo na kyslíkatú zlúčeninu odvodenú od posledne menovaného radikálu (sulfokyseliny živíc), alebo na radikál, tvorený kyslíkatým polymérom vyššej molekulovej hmotnosti, asfalténické sulfokyseliny), jednak disulfokyseliny, u ktorých sulfoskupiny sú viazané na aromaticko-nafténické jadro s krátkymi bočnými parafinickými reťazcami (menej aromatické disulfónové kyseliny), alebo na vysoko aromatické jadro bez parafinických reťazcov (vysoko aromatické disulfokyseliny), alebo na kyslíkatú a polymérnu zlúčeninu odvodenú od posledne uvedených typov uhľovodíkov (živičnaté a asfalténické disulfokyseliny) a jednak vyššie polysulfokyseliny.

Kyslý kal obsahuje okrem sulfokyselín nerozpustných v oleji ešte strhnuté mahagónové

vé kyseliny, strhnutý nenasulfónovaný podiel oleja a malé množstvo kyseliny sírovej.

Selektívnosť sulfonácie s maximálnou tvorbou olejorozpustných monosulfokyselín podmieňujú okrem zloženia východzieho uhľovodíkového oleja hlavne tieto faktory: zloženie sulfonačného činidla a jeho molárny pomer k sulfónovateľným zlúčeninám oleja, reakčná teplota a čo najtesnejší styk reakčných zložiek, ktorý je daný typom sulfonačného reaktora.

Pomer sulfonačného činidla k sulfónovanému uhľovodíkovému oleju má odpovedať stechiometrickému pomeru, potrebnému pre vznik monosulfokyselín. Pri viacstupňovej sulfonácii je pomer sulfonačného činidla k oleju v prvých sulfonačných stupňoch menší (napríklad v prvom sulfonačnom stupni 0,4 až 0,5 pri troch sulfonačných stupňoch) a v poslednom sulfonačnom stupni väčší ako stechiometrický. Pritom je veľmi dôležité vysokoúčinné miešanie reakčnej zmesi, keďže ide o heterogennú reakciu, aby sa docielil čo najtesnejší styk reakčných zložiek s vylúčením miestneho prebytku sulfonačného činidla, aby sa tak zabránilo presulfónovaniu oleja. Prebytok sulfonačného činidla, najmä v spojení s vyššou reakčnou teplotou, podporuje vznik disulfokyselín, prípadne vyšších polysulfokyselín.

Reakčné teploty pri sulfonácii minerálnych olejov so stykovou dobou reakčných zložiek niekoľko desiatok minút, alebo i niekoľko hodín, bývajú spravidla 20 až 60 °C, pri výrobe bielych olejov 45 až 55 °C, u vysoko viskózných olejov až do 80 °C. Avšak v prípade, keď je reakčná zmes podrobená účinku veľmi veľkých strihových síl, takže postačuje na úplné zreagovanie sulfonačnej zmesi doba styku reaktantov len niekoľko málo sekúnd až zlomok sekundy, je možné, ba dokonca výhodné použiť vyššie reakčné teploty do 100 až 150 °C, čo závisí od viskozity oleja a od stykovej doby reaktantov.

Pre vytvorenie optimálnych reakčných podmienok pri sulfonačnom procese, umožňujúcich v maximálnej miere tvorbu monosulfokyselín, má zásadnú dôležitosť typu sulfonačného reaktora, jeho konštrukcia, ktorá podmieňuje fyzikálne parametre sulfonačného procesu. Sulfonátor musí umožniť veľmi rýchlu tvorbu veľmi jemnej disperzie sulfonačného činidla v sulfónovom kvapalnom materiáli (ideálom je molekulárna disperzia), primeraný odvod reakčného tepla, ktoré je pomerne veľké, aby nedošlo k miestnemu presulfónovaniu a úplné zreagovanie reakčných zložiek za pomerne krátku dobu. V patentovej literatúre je navrhnutý veľký počet typov sulfonátorov, z ktorých viaceré splňujú uvedené požiadavky v uspokojivej miere.

Pre nerušený priebeh výrobného procesu, obzvlášť kontinuálneho, je dôležité, aby kyslý kal mal dostatočne nízku viskozitu, po-

trebnú pre jeho pohyb vo výrobnom zariadení, transport potrubím a pre ďalšiu manipuláciu. Kyslé kaly zo sulfonačných procesov, používajúcich ako sulfonačné činidlo plynny kysličník sírový, sú podstatne viskóznejšie až pevné, než zo sulfonácie pomocou olea. Viskozita kyslých kalov závisí do určitej miery aj od zloženia sulfónovaného oleja.

Pri známych postupoch sa znížená viskozita a čiastočne i znížená tvorba kyselinových kalov pri sulfonácii oleja plynným kysličníkom sírovým podporuje prídavkom prakticky nesulfónovateľných organických riedidiel do sulfónovanej zmesi. Ako riedidlá sa navrhujú: patent USA 2 769 736 nitro- a chlórmonojaderné uhľovodíky; USA 2 802 026 toluénovú alebo xylénovú frakciu; V. Británia 680 613 chlórovaný uhľovodík s nízkou molekulovou hmotnosťou a V. Británia 795 763 nesulfónovateľnú motorovú naftu, plynový olej a biely olej. Nevýhodou týchto riešení je potreba prídavku veľkého množstva riedidla a jeho nákladné odstraňovanie z reakčného produktu.

Pri sulfonácii minerálnych olejov plynným kysličníkom sírovým, respektíve kontaktným plynom, vrastá viskozita kyselinového kalu jednak s viskozitou výchozieho oleja a jednak s veľkosťou hĺbky rafinácie oleja selektívnym rozpúšťadlom a hydrogenáciou. Pri viacstupňovej sulfonácii plynným kysličníkom sírovým sa zasa ukázalo, že najviskóznejšie kyselinové kaly sa získajú v prvom sulfonačnom stupni, ktoré často i rýchlo tuhnú. Napríklad pri trojstupňovej sulfonácii oleja selektívne rafinovaného furfuralom a dorafinovaného hydrogenačne na obsah aromatických uhľovodíkov najviac 7 % podľa n-d-M, sa získali v prvom sulfonačnom stupni tak vysoko viskózne a rýchlo tuhnúce kyselinové živice, že sa tento olej nemohol vo výrobe spracovať na biely olej a ropné olejorozpustné sulfonáty na kontinuálne pracujúcom zariadení. Preto sa vo výrobe volil postup, že sa kvalitné, hlboko rafinované oleje, poskytujúce vysoké výťažky bielych olejov a vysoký podiel žiadúcich olejorozpustných sulfo-kyselín oproti nežiadúcim olejorozpustným sulfokyselinám, miešali s menej kvalitnými nižšie rafinovanými olejmi, aby sa dosiahla potrebná tekutosť kyselinového kalu, ovšem za cenu zníženia výťažkov žiadúcich produktov a zhoršenia ekonomie výroby.

Nyní bolo zistené, že pri sulfonácii kontaktným plynom alebo plynným kysličníkom sírovým zriedeným inertným plynom minerálnych olejov a ich rafinátov, poskytujúcich neprijateľne vysoko-viskózne až pevné kyselinové kaly, možno znížiť viskozitu kyselinových kalov na vyhovujúcu hodnotu prídavkom kyseliny sírovej alebo olea, s obsahom 40,0 a, 87,2 % hmotnostného celkového kysličníka sírového, v množstve 0,1 až 8,0 % hmotnostných počítanom ako 100 %-ná kyselina sírová na východzí olej, s výhodou

prídavkom 0,8 až 1,6 % hmotnostného 90 až 98 %-nej kyseliny sírovej, počítanom na východzí olej.

Z hľadiska prevádzkovej manipulácie kyselinového kalu je žiadúce, aby jeho viskozita bola pod 100 000 Pa.s/30 °C najviac 180 000 Pa.s/30 °C. Viskozita kyselinového kalu pod 100 000 Pa.s/30 °C sa spravidla dosiahne už prídavkom 1,0 až 1,5 % hmotnostného kyseliny sírovej 90 až 98 %-nej, počítanom na východzí olej. Kyselina sírová alebo olej sa pridá do sulfónovaného oleja za miešania počas sulfonácie, alebo bezprostredne pred sulfonáciou, alebo po skončení sulfonácie pred oddelením kyselinového kalu gravitačnou sedimentáciou, alebo odstredením a pri kontinuálnom spôsobe sulfonácie sa s výhodou pridáva kontinuálne počas sulfonácie. Možno použiť i kyselinu sírovú upotrebenú, ktorá už bola použitá napríklad na dočisťovanie bieleho oleja.

Pri viacstupňovej sulfonácii oleja kontaktným plynom alebo kysličníkom sírovým zriedeným inertným plynom, ktorá býva obvykle dvoj-, troj-, a štvorstupňová, väčšinou postačuje pridávať kyselinu sírovú alebo olej do sulfónovaného oleja len v prvom sulfonačnom stupni.

Nájdenny spôsob prípravy olejorozpustných sulfokyselín a bieleho oleja s vytváraním nízkoviskózneho kyselinového kalu pomocou prídavku malého množstva kyseliny sírovej alebo olea do sulfónovaného oleja má tieto výhody:

- a) umožňuje spracovať i hlboko vyrafinované minerálne oleje, čím sa dosahuje
 - zvýšenie výťažkov bieleho oleja,
 - zníženie tvorby kyselinového kalu, ktorý je z hľadiska čistoty životného prostredia obťažným a nákladne likvidovateľným odpadom,
 - zvýšenie kapacity výrobného zariadenia;
- b) umožňuje výrobu vyššie viskózných bielech olejov;
- c) úplne odstraňuje potiaže, ktoré vo výrobnom procese spôsobujú vysokoviskózne a tuhé kyselinové smoly podľa známych postupov.

Pre názornú ilustráciu sú uvedené príklady prevedenia, ktoré neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Na sulfonáciu sa použil minerálny olej vyrobený z parafinickej ropy, rafinovaný furfuralom a dorafinovaný hydrogenáciou, o kinetickej viskozite 66,02 mm².s⁻¹ pri 20 °C, VI 104, bode vzplanutia (PM) 202 °C. Sulfonácie sa urobili v sklenenej laboratórnej aparátúre, opatrenej miešadlom s počtom obrátok 3 200/min., pri teplote 50 až 55 °C. sulfonačný plyn obsahoval 7,5 % objemových kysličníka sírového a 92,5 % objemových dusíka. Hĺbka sulfonácie odpovedala približne jednému sulfonačnému stupňu troj-

stupňovej prevádzkovej sulfonácie, pri ktorej sa nasulfónuje v prvom stupni asi 40 až 55 % hmotnostných, v druhom stupni 30 až

35 % hmotnostných a v treťom stupni zvyšok sulfónovateľných podielov oleja.

a) Sulfonácia oleja bez prídavku riedidla kyselinového kalu:

násada oleja	2 000 g
naviazaný SO ₃	7,3 % hm., počítané na olej
kyselinový kal	19,7 % hm., počítané na olej
viskozita kyselinového kalu	321,042 Pa . s/30 °C
Zloženie kyselinového kalu:	
minerálny olej	26,4 % hm.
kyselina sírová	19,2 % hm.
voda	7,5 % hm.
sulfokyseliny	46,9 % hm.
číslo kyslosti	206,7 mg KOH/g

b) Sulfonácia oleja s prídavkom 1,3 %hm. kyseliny sírovej 92 %-nej:

násada oleja	2 000 g
naviazaný SO ₃	7,25 % hm., počítané na olej
kyselinový kal	17,25 % hm., počítané na olej
viskozita kyselinového kalu	47,217 Pa . s/30 °C
Zloženie kyselinového kalu:	
minerálny olej	28,9 % hm.
kyselina sírová	26,8 % hm.
voda	10,9 % hm.
sulfokyseliny	30,8 % hm.
číslo kyslosti	272,2 mg KOH/g.

Z výsledkov vidieť pokles viskozity kyselinového kalu pri sulfonácii oleja s prídavkom riedidla kyseliny sírovej (spôsob b) na jednu sedminu oproti viskozite zo sulfonácie bez prídavku kyseliny sírovej (spôsob a). Tekutosť, manipulovateľnosť kyselinového kalu zo spôsobu b) je veľmi dobrá, zatiaľ čo zo spôsobu a) je nevyhovujúca pre výrobný proces.

Príklad 2

Na sulfonáciu za podmienok ako v príklade 1 sa použil veľmi vysoko rafinovaný minerálny olej o kinematickej viskozite 53,7 mm² . s⁻¹ pri 20 °C [16,48 mm² . s⁻¹ pri 50 °C], VI 129, bode vzplanutia (PM) 218 °C.

a) Sulfonácia oleja bez prídavku riedidla kyselinového kalu:

násada oleja	2 000 g
naviazaný SO ₃	9,5 % hm., počítané na násadu oleja
kyslý olej	95,0 % hm., počítané na násadu oleja
kyselinový kal	14,5 % hm., počítané na násadu oleja
viskozita kyselinového kalu	711,651 Pa . s/30 °C.
Produkty z kyslého oleja:	
alkoholické mydlá sodné	38,7 % hm., počítané na násadu oleja
neutrálny olej	80,7 % hm., počítané na násadu oleja.
Zloženie kyselinového kalu:	
minerálny olej	14,0 % hm.
kyselina sírová	33,9 % hm.
voda	10,0 % hm.
sulfokyseliny	42,0 % hm.
číslo kyslosti	449,4 mg KOH/g.

b) Sulfonácia oleja s prídavkom 1,5 %hmot. kyseliny sírovej 93 %-nej:

násada oleja	2 000 g
naviazaný SO ₃	9,5 % hm., počítané na násadu oleja
kyselinový kal	15,2 % hm., počítané na násadu oleja
viskozita kyselinového kalu	41,789 Pa . s/30 °C
kyslý olej	94,3 % hm., počítané na násadu oleja
Produkty z kyslého oleja:	
alkoholické mydlá sodné	34,3 % hm., počítané na násadu oleja
neutrálny olej	81,0 % hm., počítané na násadu oleja.

Zloženie kyselinového kalu:

minerálny olej	6,4 % hm.
kyselina sírová	44,6 % hm.
voda	17,0 % hm.
sulfokyseliny	32,1 % hm.

Výsledky ukazujú 17-násobné zníženie viskozity kyselinového kalu pri sulfonácii oleja s prídavkom kyseliny sírovej (spôsob b) oproti sulfonácii bez prídavku kyseliny sírovej (spôsob a). Tekutosť, manipulovateľnosť kyselinového kalu zo spôsobu b) je veľmi dobrá, zatiaľ čo zo spôsobu a) je nevhodujúca pre výrobný proces.

Výťažok neutrálneho oleja u oboch spôsobov sulfonácie je prakticky rovnaký. Výťažok alkoholických mydiel u spôsobu b) je mierne nižší ako u spôsobu a), avšak ich celkový výťažok bol vyrovnaný v ďalších stupňoch sulfonácie.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy olejorozpustných sulfokyselín a bieleho oleja s vytváraním nízko-viskózneho kyselinového kalu jednostupňovou alebo viacstupňovou, násadovou alebo kontinuálnou sulfonáciou minerálnych olejov a ich rafinátov kontaktným plynom, alebo kyslíčnikom sírovým zriedeným inertným plynom s obsahom kyslíčnika sírového 2 až 30 % objemových vyznačený tým, že sa do

sulfónovaného oleja pridá za miešania počas sulfonácie, alebo bezprostredne pred sulfonáciou, alebo po skončení sulfonácie, ale pred oddelením kyselinového kalu od kyslého oleja, kyselina sírová alebo éleum s obsahom celkového kyslíčnika sírového 40,0 až 87,2 % hmotnostného v množstve 0,1 až 8,0 % hmotn., počítanom ako sto-percentná kyselina sírová na východzí olej.