

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

49775

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 05.VI.1962 (P 98 996)

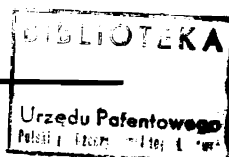
Pierwszeństwo: 10.VI.1961 Węgry

Opublikowano: 20.VIII.1965

Kl. 23 c, 1/04

MKP C 10 m

UKD



Współtwórcy wynalazku: Peter Bencze, Nandor Szava, Istvan Pallay,
Klara Kampos, Bela Karacsony, dr József Bathory

Właściciel patentu: Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet,
Veszprém (Węgry)

Sposób otrzymywania z oleju terpentynowego i pięciosiarczku fosforu dodatku o zwiększonej stabilności, do polepszenia właściwości olejów smarowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania z oleju terpentynowego i pięciosiarczku fosforu, dodatku o zwiększonej stabilności do polepszania właściwości olejów smarowych, pochodzących z ropy naftowej. Dodatki te są znane jako inhibitory nie zawierające popiołu, aktywnie przeciwdziałające utlenianiu i korozji i nadające się do polepszania właściwości olejów w silnikach dwu i czterotaktowych jak też w silnikach Diesla. Dodane w ilości 0,5 — 1% hamują znacznie procesy utleniania w oleju smarowym, w czasie których powstają kwaśne produkty kondensacji, zawierające tlen, co z kolei prowadzi nie tylko do odkładania się osadów i korozji w silniku, lecz wzmaga również inne zjawiska starzenia się.

Wymienione uprzednio dodatki są jednak bardzo wrażliwe i rozkładają się podczas dłuższego składowania lub pod wpływem wyższych temperatur, zwłaszcza w obecności powietrza. Nie rozpuszczające się w oleju produkty rozkładu wydzielają się z dodatku i tworzą oddzielną fazę. W celu przeciwdziałania temu zjawisku, produkt otrzymany z oleju terpentynowego i pięciosiarczku fosforu poddaje się reakcji z alkilofenolem, a powstające przy tym kwaśne związki, zobojętnia się wodorotlenkiem baru lub cynku. Dodatek otrzymany w ten sposób zawiera jednak popiół.

W celu podwyższenia stabilności dodatku, wyjściowy olej terpentynowy, stosowany do otrzymywania dodatku poddaje się wstępnej obróbce zasa-

2

dowej, albo gotowy dodatek zadaje kilkoma setnymi procenta takich związków jak na przykład olej rycynowy, aminy aromatyczne, alkilofenole.

Doświadczenia wykazały jednak, że domieszki te tylko nieznacznie przeciwdziałają rozkładowi dodatku. Z drugiej strony stwierdzono, że wstępna zasadowa obróbka oleju terpentynowego jest tylko wtedy konieczna o ile olej zawiera kwasy. W obecności kwasu powstają mianowicie, z powodu izomeryzacji oleju terpentynowego, niepożądane terpeny. Jeżeli więc wyjściowy olej terpentynowy jest obojętny, co zdarza się najczęściej, wówczas wstępna zasadowa obróbka jest całkowicie zbędna.

Stwierdzono, że jeżeli handlowy olej terpentynowy uwolni się od związków tlenowych na drodze destylacji lub przez traktowanie hydrochinonem, wówczas produkt powstający w czasie reakcji z pięciosiarczkiem fosforu, wykazuje znacznie zwiększoną stabilność.

Ponadto okazało się, że stabilność dodatku zależy od jakości oleju terpentynowego. Stwierdzono przy tym, że pierwsza frakcja rektyfikowanego w kolumnie oleju terpentynowego zawiera wyłącznie α - i β -pinen i dodatek otrzymany z tej frakcji wykazuje dużo wyższą stabilność od dodatku z dalszych frakcji oleju terpentynowego, w których obecne są terpeny, nie tworzące stabilnych związków z pięciosiarczkiem fosforu. Stwierdzono, że dodatek o pożądanej stabilności otrzymuje się

z oleju terpentynowego, zawierającego co najmniej 95% wagowych α - i β -pinenów.

Według wynalazku pozbawiony kwasów wyjściowy olej terpentynowy, uwalnia się od związków zawierających tlen na drodze wstępnej destylacji lub przez traktowanie hydrochinonem. Ażeby przeciwdziałać powstawaniu związków tlenowych w czasie traktowania oleju terpentynowego pięciosiarczkiem fosforu jak też podczas składowania gotowego produktu, korzystne jest zapewnienie obojętnej lub redukującej atmosfery.

Sposobem według wynalazku postępuje się tak, że pozbawiony kwasów wyjściowy olej terpentynowy uwalnia się od związków zawierających tlen na drodze destylacji, albo przez obróbkę za pomocą 0,2% hydrochinonu i odfiltrowaniu, albo przez przepuszczenie oleju przez kolumnę wypełnioną hydrochinonem. Następnie przed reakcją z pięciosiarczkiem fosforu stwierdza się na drodze gazowej analizy chromatograficznej czy olej terpentynowy nie zawiera niepożądanych terpenów wśród nich także pinenów, których nie można zaliczyć do α - lub β -pinenów, w ilości nie przekraczającej dopuszczalnej zawartości 5%. Przydatność wstępnie oczyszczonego oleju terpentynowego do dalszej reakcji można również zbadać w ten sposób, że z małej próbki wstępnie traktowanego oleju terpentynowego sporządza się w laboratorium dodatek i bada jego stabilność w temperaturze 80°C. Jeżeli po upływie 100 godzin pojawi się zmętnienie lub osad, wówczas wstępnie traktowany olej terpentynowy rektyfikuje się w kolumnie i do wytwarzania dodatku pobiera się jedynie te frakcje, które na podstawie jednej z wymienionych prób, dają dodatek o zwiększonej stabilności.

Dodatkowo stwierdzono, że można polepszyć właściwości gotowego dodatku, przez traktowanie go benzyną do analizy wolną od związków aromatycznych. Obecne w dodatku związki nietrwałe nie rozpuszczają się w takiej benzynie i można je wydzielać z roztworu przez filtrację. Po oddestylowaniu benzyny z czystego roztworu otrzymuje się stabilny dodatek. Do silników dwutaktowych może również znaleźć zastosowanie roztwór benzynowy dodatku:

Przykład. Pozbawiony kwasów wyjściowy olej terpentynowy poddaje się frakcjonowanej destylacji w kolumnie rektyfikacyjnej, w celu uwolnienia go od związków zawierających tlen. Zbiera się frakcje zawierające co najmniej 95% α - i β -pinenów. 500 kg oleju terpentynowego rektyfikowanego w ten sposób wprowadza się do urządzenia zaopatrzonego w mieszało i rurę odprowadzającą gaz i zamyka urządzenie z wyjątkiem rury odprowadzającej gaz. Następnie urządzenie przepłukuje się azotem, dwutlenkiem węgla, siarkowodorem lub wodorem, w celu usunięcia powietrza z przestrzeni reakcyjnej. Dzięki temu nie tylko zwiększa się stabilność otrzymanego produktu, lecz również usuwa się niebezpieczeństwo eksplozji z powodu powstawania w czasie reakcji niewielkich ilości siarkowodoru.

Następnie do oleju terpentynowego wprowadza się w ciągu godziny w temperaturze 120—140°C

przy stałym mieszanii i chłodzeniu (z powodu reakcji egzotermicznej) zawieszinę 200 kg drobnozmielonego pięciosiarczku fosforu w 485 kg oleju wazelinowego. W celu dokończenia reakcji prowadzi się ją jeszcze przez około 2 godziny w tych samych granicach temperatur. Koniec reakcji poznaje się po tym, że zastosowany odpowiednio rozdrobiony i o jednolitej wielkości ziarna pięciosiarczek fosforu, przechodzi do roztworu. • Dodatek uwalnia się od ewentualnie nieprzereagowanego szlamu pięciosiarczku fosforu w wirówce osadowej lub na prasie filtracyjnej.

Dodatek otrzymany w ten sposób posiada jasne żółtobrazowe zabarwienie, jest całkowicie przezroczysty i składa się w około 56% z substancji czynnych, powstałych podczas reakcji rektyfikowanego oleju terpentynowego z pięciosiarczku fosforu. Skład tych substancji czynnych nie jest jednak dotychczas ustalony.

Dodatek ten charakteryzuje się następującymi właściwościami:

Liczba jodowa:	maksymalnie 100
stabilność:	trzymany w otwartej probówce wypełnionej do połowy w czasie 100 godzin w temperaturze 80°C nie wykazuje żadnych zmian;
rozpuszczalność:	rozpuszcza się klarownie w pięciokrotnej ilości benzyny;
zawartość fosforu:	4,6 — 5,2%
zawartość siarki:	12,0 — 13,5%
zawartość wody:	maksymalnie 0,1%
zanieczyszczenia mechaniczne:	maksymalnie 0,010%
siarkowodór:	ślady.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania z oleju terpentynowego i pięciosiarczku fosforu dodatku o zwiększonej stabilności, do polepszenia właściwości olejów smarowych, **znamienny tym**, że wolny od kwasów olej terpentynowy, zawierający co najmniej 95% wagowych α - i β -pinenów, uwalnia się od związków zawierających tlen na drodze destylacji lub przez traktowanie hydrochinonem, po czym poddaje reakcji z pięciosiarczkiem fosforu w atmosferze obojętnej lub redukującej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że olej terpentynowy uwolniony od związków tlenowych przed reakcją z pięciosiarczkiem fosforu, poddaje się rektyfikacji w kolumnie, o ile zawartość w nim pinenów, których nie można zaklasyfikować do α - lub β -pinenów, przekracza 5%.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, **znamienny tym**, że do gotowego dodatku wprowadza się benzynę wolną od związków aromatycznych, w celu wytrącenia związków, których nie można zaklasyfikować do α - lub β -pinenów, po czym po odsączeniu osadu, dodatek uwalnia się od benzyny na drodze destylacji.