



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

226 992

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 01 07 82
(21) PV 5025-82

(51) Int. Cl.

C 10 M 1/42
C 07 C 143/34

(40) Zveřejněno 26 08 83
(45) Vydáno 01 01 86

(75)
Autor vynálezu

ŠTĚPINA VÁCLAV dr.ing., PRAHA,
KOSTŮROVÁ ALICE ing., BRUSNO,
PŘIBYL MIROSLAV ing., PRAHA

(54) Způsob výroby olejorozpustného alkylarylsulfonátu vápenatého a nebo hořečnatého z ropných olejů

1

Vynález se týká způsobu výroby ropného, olejorozpustného alkylarylsulfonátu vápenatého (hořečnatého), používaného jako detergentně-disperzní přísada do mazacích olejů.

Dosavadní postupy výroby těchto ropných sulfonátů spočívají na tom, že olejorozpustné sulfokyseliny, vytvořené sulfonací aromaticko-cyklanických podílů určité olejové frakce ropy oleem plynným SO_3 se dále zpracovávají některým z těchto způsobů:

- neutralizují se louhem sodným a vytvoření petrosulfonátu sodné se extrahují rozpouštědlem, např. etylalkoholem, izopropylalkoholem aj.
- neutralizují se vodnoalkoholickým louhem sodným za současné extrakce vznikajících petrosulfonátů sodných,
- sulfokyseliny se extrahují rozpouštědly a po jejich odstranění se neutralizují hydroxidy.

Neutralizací sulfokyselin v oleji hydroxidem sodným a extrakcí zředěnými alkoholy vzniká vodnoalkoholický roztok petrosulfonátů sodných s příměsí oleje a síranu sodného. Snížení obsahu síranu sodného, případně i hydrofilních petrosulfonátů sodných se provádí další extrakcí benzinem nebo etylalkoholem.

K výrobě petrosulfonátu vápenatého (hořečnatého) slouží petrosulfonát sodný po první nebo druhé extrakci a po oddestilování rozpouštědel. Petrosulfonát sodný se zředí olejem na požadovanou koncentraci aktivní látky a provede se konverze chloridem

vápenatým (hořečnatým). Alkalita se vytvoří buď přidáním hydroxidu vápenatého (hořečnatého) nebo reakcí louhu sodného s chloridem vápenatým (hořečnatým) nebo karbonatací, tj. vytvořením uhlíčitanu vápenatého (hořečnatého). Po provedení konverze a vytvoření alkality se část tuhých a ve vodě rozpustných solí oddělí sedimentací. Další odstranění vody se docílí odpařením. Poté se petrosulfonát vápenatý (hořečnatý) čistí na žádoucí úroveň odstředováním, resp. filtrací.

Uvedený způsob výroby petrosulfonátu vápenatého (hořečnatého) je relativně složitý a kromě toho je obtížné docílit potřebné jakostní (užitné) parametry výrobku, tj. hlavně:

- Dostatečně velkou rel. molekulovou hmotnost, která má být u kvalitních petrosulfonátů Ca/Mg/ min. 900, aby se docílilo jejich dobré rozpustnosti v oleji a dostatečné detergentně-disperzní účinnosti. Zejména, je-li výroba petrosulfonátu vedlejší výrobou při výrobě tzv. bílých olejů, řídí se volba výchozí olejové frakce, která rozhoduje o velikosti rel. molekulové hmotnosti výsledného petrosulfonátu, podle potřebných jakostních parametrů (hlavně viskozity) vyrobeného "bílého" oleje a nemusí být proto výhodná z hlediska potřebné rel. molekulové hmotnosti získaného petrosulfonátu.

Obsah úsad v kvalitním petrosulfonátu Ca/Mg/ nemá být větší než 0,1 % hmot. a čím je menší, tím je produkt kvalitnější. Docílení tohoto jakostního parametru je uvedené klasické výrobě velmi obtížné a nákladné.

Obsah chloridů a síranů má být minimální - obsah chlóru nemá být větší než 0,03 % hmot., aby se nezhoršovala protikorozní schopnost petrosulfonátu.

Voda má být obsažena pouze ve stopách, nejvíce do 0,2 % hmot.

Podstatou vynálezu je nový postup výroby olejorozpustných petrosulfonátů vápenatých (hořečnatých), vyznačený tím, že se neutralizace olejorozpustných sulfokyselin v oleji provádí alkalickou rezervou vysokobázického alkylarylsulfonátu vápenatého nebo hořečnatého (syntetického nebo ropného původu) v přítomnosti malého množství vody podle následujícího postupu:

Nasulfonovaný olej olyným SO_2 nebo oleem se po odstranění kyselinových smol a po odplynění smísí s bázičným olejorozpustným sulfonátem Ca/Mg/ s dostatečně velkou relativní molekulovou hmotností a s malým obsahem úsad v takovém poměru, aby se docílilo neutralizace sulfokyselin a žádoucí velikosti alkality výsledného petrosulfonátu i jeho potřebné velikosti relativní molekulové hmotnosti. Ke směsi se přidá malé množství vody a směs se dokonale promísí. Poté se pomalu ohřívá na 110 až 120 °C a na této teplotě se udržuje až do odstranění vody na žádoucí úroveň. /Dobu odpaření vody možno zkrátit snížením tlaku. /Během míchání a ohřevu dojde k přímé neutralizaci sulfokyselin uhlíčitanem /hydroxidem/ vápenatým /hořečnatým/, který tvoří alkalickou rezervu bázičného sulfonátu.

Pro první výrobní operaci je třeba použít k neutralizaci sulfokyselin bázičný sulfonát z jiného zdroje. V dalších výrobních operacích může být použita k neutralizaci část přealkalizovaného petrosulfonátu vyrobeného v první operaci.

Neutralizovat alkalickou rezervou vysekobázického sulfonátu je možné sulfokyseliny vznikající po první, druhé, případně dalších sulfonacích oleje, přičemž množství aktivní látky je možno zvyšovat přidávkem syntetických sulfokyselin anebo sulfokyselin získaných extrakcí z nasulfonovaných aromaticko-cyklanických podílů olejové frakce po některém stupni sulfonace.

Při použití postupu podle vynálezu se získají podstatně kvalitnější produkty a proti klasickému postupu odpadně řada výrobních operací /neutralizace sulfokyselin louhem sodným, sedimentace a extrakce petrosulfonátů sodných, oddestilování benzínu, konverze sodných petrosulfonátů na vápenaté /hořečnaté/, opětá sedimentace, odstřeďování produktu, /uspoří se chemikálie/ vodnoalkoholický loup sodný, chlorid vápenatý, nebo hořečnatý, benzín/, podstatně se sníží spotřeba energie, obsluha a údržba zařízení a zvýší se bezpečnost provozu.

Příklad

K výrobě petrosulfonátu vápenatého byl použit olejový rafinát s kinematickou viskozitou 16,8 mm²/s při 50 °C s relativní molekulovou hmotností $\bar{M}_w$ 335, s bodem tuhnutí -8 °C a s anilinovým bodem 97 °C. Klasickým postupem z něj byl vyroben petrosulfonát vápenatý, který měl tyto jakostní parametry:

Obsah petrosulfonátu Ca, % hmot.	31,0
Relativní molekulová hmotnost petrosulfonátu Ca	871
obsah vody % hmot.	0,2
Obsah úsad, % hmot.	0,5
TBN, mg KOH/g	8,2
Obsah Ca, % hmot	2,1

Při způsobu výroby podle vynálezu se použil k neutralizaci sulfokyselin bázičský syntetický sulfonát (olejový koncentrát s obsahem 28 % hmot. aktivní složky /s TBN 295 mg KOH/g v poměru 1 : 1 k nasulfonovanému oleji po první sulfonaci výchozího oleje plynným SO₃). Získal se petrosulfonát Ca s těmito jakostními parametry:

Obsah petrosulfonátu Ca, % hmot.	18,6
Rel. molekulová hmotnost petrosulfonátu Ca	935
Obsah vody, % hmot.	stopy
Obsah úsad, % hmot.	stopy
TBN, mg KOH/g	140,7
Obsah Ca, % hmot.	5,46

Při poměru 90 % nasulfonovaného oleje a 10 % stejného syntetického bázičského sulfonátu Ca se získal petrosulfonát Ca s těmito jakostními parametry:

Obsah petrosulfonátu Ca, % hmot.	11,1
Obsah vody, % hmot.	stopy
Obsah úsad, % hmot.	stopy

TBN, mgKOH/g

17,3

Předmět vynálezu

1. Způsob výroby ropného olejorozpustného alkylarylsulfonátu vápenatého, nebo hořečnatého, vyznačený tím, že olejorozpustné kyseliny, vytvořené sulfonací aromaticko-cyklanických podílů olejové frakce plynným kysličníkem sirovým nebo oleem, se přímo neutralizují alkalickou rezervou bázičkého sulfonátu vápenatého nebo (hořečnatého) ve směsi, do níž se přidá 0,1 až 5,0 % hmot. optimálně 0,5 až 2,0 % hmot vody, a v níž se obě složky zvolí v poměru podle obsahu sulfokyselin v nasulfované olejové frakci a podle alkality bázičkého sulfonátu tak, aby došlo k neutralizaci sulfokyselin, případně se vytvořila žádaná alkalita a požadovaná molekulová hmotnost vyrobeného petrosulfonátu.

2. Způsob výroby petrosulfonátu vápenatého nebo (hořečnatého) podle bodu 1, vyznačený tím, že se k nasulfovanému oleji přidá buď syntetické sulfokyseliny nebo sulfokyseliny získané extrakcí z nasulfovaného oleje po první nebo i dalších sulfonacích v množství 5 až 40 % hmot.

3. Způsob výroby petrosulfonátu vápenatého nebo (hořečnatého) podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že neutralizace se částečně provádí bázičkým petrosulfonátem připraveným z petrosulfonátu získaného v předchozí výrobní řadě.