

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 16.VII.1964 (P 105 207)

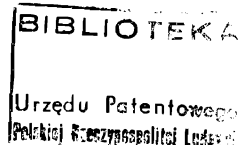
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20. IX. 1966

Kl. 23 c, 1/01

MKP C 10 m 1/24

UKD



Twórca wynalazku: dr Alfons Siegel

Właściciel patentu: Instytut Technologii Nafty, Kraków (Polska)

Sposób otrzymywania rozpuszczalnych w oleju, zasadowych soli
kwasów mahoniowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania rozpuszczalnych w oleju zasadowych kwasów mahoniowych (β -naftosulfonowych). Sole tych kwasów, głównie barowe i wapniowe, stosuje się w postaci roztworu olejowego jako dodatek detergentowy (myjący) i antykorozyjny do olejów smarowych.

Dotychczas kwasy mahoniowe uzyskiwane są przez wylugiwanie wodno-alkoholowymi roztworami wodorotlenku sodowego rafinatów olejowych rafinowanych stężonym kwasem siarkowym względnie oleum.

Na drodze tej otrzymuje się sole sodowe kwasów mahoniowych (β -naftosulfonowych) stanowiące mieszaninę związków alkilo-aromatycznych względnie alkilo-nafteno-aromatycznych. Po odpędzeniu alkoholu otrzymuje się sole sodowe kwasów mahoniowych (mydła naftosulfonowe) zanieczyszczone pokąźnymi ilościami oleju, które oczyszcza się od oleju przy pomocy benzyny, rozpuszcza w wodzie i drogą reakcji podwójnej wymiany z solami baru np. BaCl_2 przeprowadza w sole barowe. Następnie roztwór benzenowy soli barowych rozpuszcza się w oleju i po odpędzeniu benzenu otrzymuje się koncentrat dodatku, który w odpowiednich ilościach wprowadza się do olejów przeznaczonych do handlu.

Przedstawiony sposób otrzymywania soli kwasów mahoniowych jest zawilży i kosztowny, wymagający dużego zużycia rozpuszczalników: benzyny, benzenu i alkoholu oraz przerobu dużych ilości rafinatów

2

pokwasowych w porównaniu z ilością otrzymanych soli, gdyż ilość związków alkilo-aromatycznych czy alkilo-nafteno-aromatycznych zawarte w destylatach olejowych są bardzo małe.

5 Stwierdzono, że można je uzyskać w większym stężeniu przez odpowiednio przeprowadzoną rafinację selektywną rozpuszczalnikami a przede wszystkim furfurolem. Uzyskanymi w ten sposób koncentratami wymienionych związków są tak zwane lekkie ekstrakty (zwane także rafinarami), II-gimi w których ilości tych związków są 8 do 10-krotnie większe niż w rafinatach kwasowych.

W celu otrzymania tych koncentratów proces rafinacji selektywnej prowadzi się w podwyższonych temperaturach powyżej 110°C . W tych warunkach wymienione typy związków rozpuszczają się w rozpuszczalniku selektywnym przechodząc do warstwy dolnej, podczas gdy rafinowany olej przechodzi do warstwy górnej. Dolna warstwa wychodząca z dolnej części wieży rafinacyjnej posiada temperaturę $50-80^\circ\text{C}$. Przy dalszym schładzaniu jej do temperatury wody chłodzącej następuje rozdział na dwie warstwy: górną — zawierającą ekstrakt lekki i dolną — ekstrakt ciężki. Z warstwy górnej po odpędzeniu rozpuszczalnika (furfurołu) otrzymuje się lekki ekstrakt, będący koncentratem związków, dających po ich przesulfonowaniu kwasy mahoniowe obok dużej ilości węglowodorów typu naftenowego i parafinowego.

30 Ekstrakt lekki posiada gorsze właściwości sma-

rowe niż rafinat ponadto charakteryzuje się ciężarem właściwym powyżej 0,92 g/cm³ niskim wskaźnikiem lepkościowym 8—12, współczynnikiem n_D^{20} około 1,5, ponieważ zawiera grupy węglowodorów o n_D^{20} 1,45—1,65.

Stwierdzono, że z lekkich ekstraktów można otrzymać stężony roztwór rozpuszczalnych w oleju kwasów mahoniowych, względnie ich soli przez sulfonowanie w temperaturze 0—80°C przy pomocy oleum lub gazowego SO₃, i następnie neutralizację tlenkami baru lub wapnia. Przy sulfonowaniu lekkich ekstraktów za pomocą oleum w zakresie temperatury 10—60°C uzyskana masa poreakcyjna zawiera pokaźne ilości kwasu siarkowego, który należy usuwać przed dalszą przedóbką. W tym celu masę poreakcyjną zadaje się wodą o ilości równej objętościowo ilości zastosowanego oleum.

Po wymieszaniu i odstaniu się górnej warstwy odpuszcza się dolną warstwę rozcieńczonego kwasu siarkowego a górną warstwę, zawierającą roztwór kwasów mahoniowych, przemycza się 3—4 krotnie 20 procentowym roztworem soli kuchennej porcjami równymi połowie objętości roztworu kwasów mahoniowych. W tych warunkach praktycznie cała ilość kwasu siarkowego przechodzi do solanki.

W przypadku sulfonowania gazowym SO₃ masę sulfonacyjną przedmucha się powietrzem lub gazem obojętnym i neutralizuje bezpośrednio tlenkami baru lub wapnia, lub po jednorazowym przemyciu 20 procentowym roztworem soli w ilości, odpowiadającej objętości masy sulfonacyjnej oczyszcza przez roztworzenie w benzenie i odwirowaniu osadu, składającego się przeważnie z siarczanu sodu, wapnia względnie baru, tlenków wapnia względnie baru oraz zanieczyszczeń mechanicznych. Po odpędzeniu benzenu i dodaniu oleju specjalnie rafinowanego otrzymuje się gotowy olejowy koncentrat rozpuszczalnych soli barowych lub wapniowych kwasów mahoniowych, który może być bezpośrednio użyty jako dodatek do olejów smarowych.

Przykład I. 100 kg lekkiego ekstraktu otrzymanego z rafinacji furfurolowej destylatów olejowych z ropy bezparafinowej, (w przypadku jeśli ekstrakt zawiera jeszcze substancje asfaltenowe zadaje się go 5 kg stężonego 96—98 procentowego H₂SO₄ i oddziela gudron) traktuje się 100 kg 20 procentowego oleum w temperaturze 15—20°C przy ciągłym mieszaniu i chłodzeniu. Po dodaniu połowy ilości oleum do sulfonatora, w którym odbywa się proces sulfonacji, wlewa się 100 litrów lekkiej, odaromatyzowanej benzyny a następnie wprowadza się drugą połowę oleum.

Mieszaninę reakcyjną miesza się przez 1—2 godzin i podgrzewa powoli przez 3—6 godzin do temperatury 55°C. W tej temperaturze miesza się jeszcze przez godzinę, po czym pozostawia w spokoju do ostudzenia i odstania. Następnie dodaje się wodę w ilości równej objętości zastosowanego oleum (60 l) i oddziela dolną warstwę, zawierającą kwas siarkowy. Górną warstwę przemycza się 3—4 krotnie 60 l 20 procentowego roztworu NaCl. Po wymyciu resztek H₂SO₄, do mieszaniny benzyny, oleju i surowych kwasów mahoniowych dodaje się za-

wiesinę tlenku baru w alkoholu etylowym. Proces neutralizacji prowadzi się w temperaturze nie przekraczającej 180°C stosując nadmiar tlenku baru w 4—6 krotnie większej ilości niż to odpowiada stosunkowi stechiometrycznemu.

W czasie podgrzewania oddestylowuje się z mieszaniny neutralizacyjnej benzynę, alkohol i wodę z równoczesnym uzupełnieniem strat objętości mieszaniny specjalnie rafinowanym olejem (60—80 l). Po ostudzeniu wprowadza się do mieszaniny 120 kg benzenu i po rozpuszczeniu z mieszaniny odwirowuje się powstały osad, który stanowi nadmiar tlenku baru, siarczanu baru i inne nierozpuszczalne składniki mieszaniny. Klarowną ciecz przenosi się do destylatora i odpędza z niej benzen a pozostałości po 2—3 godzinnym przedmuchiowaniu azotem otrzymuje się gotowy produkt — roztwór olejowy alkalicznych soli barowych kwasów mahoniowych.

Przykład II. Do 100 kg lekkiego ekstraktu po wydzieleniu gudronu przy użyciu stężonego kwasu siarkowego wdmuchuje się powietrze lub inne gazy obojętne (CO₂, N₂), zawierające około 8 procent gazowego SO₃. Proces sulfonacji wymaga chłodzenia i dodania w formie rozcieńczalnika mieszaniny 100 kg wysokorafinowanego oleju. Po przesulfonowaniu otrzymany produkt przemycza się jednorazowo 20 procentowym roztworem NaCl lub bezpośrednio poddaje neutralizacji przeprowadzanej podobnie jak w przykładzie I.

Produkty otrzymane sposobem według wynalazku posiadają jako dodatek detergentowy i antykorozyjny specjalnie cenne właściwości ponieważ zawierają sole zasadowe, posiadające pewną rezerwę alkaliów.

Sposób według wynalazku pozwala na utylizację lekkich ekstraktów z rafinacji selektywnej, które to produkty, posiadające niskie właściwości smarne były dotychczas stosowane jako dodatki do pośledniejszych gatunków olejów smarowych.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania rozpuszczalnych w oleju zasadowych soli kwasów mahoniowych w postaci stężonego roztworu olejowego na drodze sulfonowania frakcji naftowych przy pomocy oleum lub gazowym trójtlenkiem siarki oraz neutralizacji masy posulfonacyjnej tlenkami metali ziem alkalicznych **znamienny tym**, że sulfonacji w temperaturze 0—80°C poddaje się produkt otrzymany z górnej warstwy wychłodzonego do 20°C gorącego ekstraktu z rafinacji rozpuszczalnikowej destylatów olejowych z ropy bezparafinowych po odpędzeniu rozpuszczalnika rafinacyjnego, a mieszaninę poreakcyjną po przemyciu wodą względnie solanką zobojętnia się alkoholową zawiesiną tlenków metali ziem alkalicznych i następnie ekstrahuje benzenem, który oddestylowuje się z roztworu po uprzednim odwirowaniu od części nierozpuszczalnych.