



Patent dodatkowy
do patentu _____

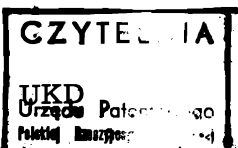
Zgłoszono: 03. I. 1966 (P 112 774)

Pierszeństwo: _____

Opublikowano: 30. XI. 1968

Kl. 39 c, 25/01

MKP C 08 f 3/62



Współtwórcy wynalazku: mgr Bogdan Czerwiński, inż. Jan Ruta, mgr inż. Marian Nowak, mgr Witold Pawłowski, mgr inż. Michał Dichter, mgr inż. Zdzisław Stepek

Właściciel patentu: Rafineria Nafty Jasło, Jasło (Polska)

Sposób wytwarzania dodatków do olejów smarowych typu polimerów estrów akrylowych i (lub) metakrylowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania dodatków do olejów smarowych typu polimerów estrów akrylowych i (lub) metakrylowych które wpływają na podwyższenie wskaźnika lepkości, zagęszczenie oraz obniżenie temperatury krzepnięcia oleju. Zależnie od rodzaju rodnika alkilowego występującego w estrach, polimery mają własności dodatków jedno lub wielofunkcyjnych.

Znane sposoby wytwarzania dodatków tego typu polegają na otrzymaniu estrów kwasu akrylowego i (lub) metakrylowego na drodze alkoholizy metakrylanu metylu alkoholami wyższymi np.: butylowym, oktylowym, dodecylowym lub mieszaniną alkoholi C_6-C_{12} lub C_8-C_{22} . Otrzymane estry oczyszcza się i osusza a następnie poddaje polimeryzacji w emulsji wodnej lub alkoholowej a często w roztworze rozpuszczalnika organicznego.

Znany jest sposób otrzymywania takich dodatków, stosowany przez firmę Marchon, W. Brytania, polegający na periodycznym sposobie wytwarzania estrów, periodycznej polimeryzacji w emulsji w alkoholu metylowym a następnie oddestylowaniu pod próżnią rozpuszczalnika.

Znany jest również sposób otrzymywania dodatków tego typu według patentu polskiego nr 46345, polegający na alkoholizie metakrylanu metylu mieszaniną alkoholi o długości łańcucha C_6-C_{12} . Otrzymany ester oczyszcza się na drodze destylacji a następnie polimeryzuje w toluenie w obecności nadtlenu benzoilu. Oczyszczanie polimeru prze-

2

prowadza się przez wymywanie niespolimeryzowanych części alkoholami alifatycznymi.

Znany jest także sposób periodycznego i ciągłego otrzymywania ekstrów kwasu metakrylowego na katalizatorze stałym typu wymienniczy jonowych. Sposób ten, ze względu na krótki czas pracy katalizatora, nie jest stosowany w przemyśle.

Znane sposoby periodyczne wytwarzania dodatków do olejów smarowych typu polimerów estrów akrylowych i (lub) metakrylowych odznaczają się skomplikowaną technologią, dużą i kosztowną aparaturą, stosowaniem substancji toksycznych oraz koniecznością oczyszczania gotowego produktu ze względu na to, że przy polimeryzacji estru w toluenie pozostają produkty niespolimeryzowane.

Stwierdzono, że można usprawnić sposób wytwarzania dodatków do olejów smarowych typu polimerów estrów akrylowych i (lub) metakrylowych na drodze alkoholizy akrylanów i (lub) metakrylanów metylu i (lub) etylu wyższymi alkoholami i następnej polimeryzacji otrzymanych estrów, przez prowadzenie alkoholizy i polimeryzacji w urządzeniach o budowie zapewniającej ciągły przebieg tych procesów oraz przez wyeliminowanie toluenu jako rozpuszczalnika i zastąpienie go głęboko rafinowanym olejem mineralnym.

Według wynalazku metakrylan metylu i (lub) etylu poddaje się alkoholizie wyższymi alkoholami a zwłaszcza alkoholem cetylowym, laurylowym

lub ich mieszaninami, przy czym reakcję alkoholizy przeprowadza się w wielostopniowym reaktorze rurowym w obecności kwasu mineralnego oraz inhibitora polimeryzacji estrów w temperaturze 140–240°C podając surowce w stosunku wagowym 1:1. Korzystnie reakcję alkoholizy przeprowadza się dwustopniowo przy czym do mieszaniny reakcyjnej wychodzącej z pierwszego stopnia reaktora dodaje się metakrylan metylu i (lub) etylu w stosunku wagowym do 1:1.

Otrzymane surowe estry przepływa się w przeciwnym kierunku wodą, alkaliem i znowu wodą a następnie, osusza w separatorze, w kolumnie absorpcyjnej lub metodą destylacyjną.

Osuszone estry miesza się w mieszalniku przepływowym z rozpuszczalnikiem i wprowadza w atmosferze gazu obojętnego, korzystnie azotu, do dolnej części przepływowego, wielosegmentowego reaktora kolumnowego do polimeryzacji. Do reaktora wprowadza się w kilku punktach katalizatory polimeryzacji. Z górnej części reaktora odbiera się gotowy produkt.

Jako rozpuszczalniki stosuje się oleje mineralne głęboko rafinowane o lepkości poniżej 5°E i zawartości siarki poniżej 0,1%. Jako katalizatory polimeryzacji stosuje się nadtlenki organiczne lub ich mieszaniny, korzystnie nadtlenek benzoilu i wodoronadtlenek kumenu, które wprowadza się w określonych ilościach do poszczególnych części reaktora podczas polimeryzacji. Reakcję polimeryzacji prowadzi się w temperaturze 80–95°C w czasie 5–10 godzin. Reaktor, w którym przeprowadza się polimeryzację ma kształt kolumny podzielonej wewnątrz na kilka segmentów, z których każdy posiada oddzielną węzownicę grzejnochłodzącą i mieszało osadzone na wspólnym wale. Wejścia do poszczególnych segmentów umieszczone są naprzemiennie. Użycie reaktora o takiej budowie ułatwia regulację procesu polimeryzacji.

Sposób wytwarzania dodatków do olejów smarowych typu polimerów estrów akrylowych i (lub) metakrylowych według wynalazku, ze względu na krótki czas trwania reakcji i wysoką temperaturę w czasie trwania procesu alkoholizy zapobiega polimeryzacji estrów, co pozwala na oddzielenie składników kwaśnych po alkoholizacji przez ekstrakcję w kolumnach, zamiast trudną pod względem technologicznym metodą destylacyjną.

Prowadzenie procesu polimeryzacji w roztworze głęboko rafinowanego oleju mineralnego, w atmosferze gazu obojętnego, w wielosegmentowym reaktorze kolumnowym pozwala na przereagowanie monomeru z wydajnością prawie 100%, dzięki czemu eliminuje się stosowany dotąd proces oczyszczania polimeru przy użyciu alkoholu etylowego.

Przykład. W mieszalniku przepływowym miesza się w równych wagowo ilościach alkohol cetylowy i metakrylan metylu. Do mieszaniny dodaje się 1% wagowy kwas siarkowy o stężeniu 96% i 0,4% wagowych hydrochinonu.

Całość podaje się pompą dozującą pod ciśnieniem 10 atmosfer do pierwszego stopnia reaktora rurowego, gdzie podgrzewa się do temperatury 160°C w czasie 30 minut. Po wyjściu z pierwszego stopnia reaktora do mieszaniny dodaje się metakrylan metylu w stosunku wagowym 1:1 do ilości mieszaniny i całość wprowadza do drugiego stopnia reaktora, gdzie podgrzewa się do temperatury 190°C w czasie 20 minut. Po przejściu przez reaktor mieszanina rozpręża się w dyszy dławiącej do ciśnienia atmosferycznego, przy czym następuje odparowanie składników lotnych, głównie metanolu. Otrzymany ester kieruje się do układu trzech kolumn ekstrakcyjnych, gdzie przepływa się go w przeciwnym kierunku najpierw gorącą wodą, następnie 10%-owym wodnym roztworem amoniaku i znowu gorącą wodą. Przemity ester osusza się na separatorze, miesza z taką samą ilością oleju mineralnego i podaje do dolnej części wielosegmentowego reaktora do polimeryzacji. Równocześnie do dolnej części reaktora wprowadza się nadtlenek benzoilu w ilości 1% wagowy w przeliczeniu na ester, a do dalszych części reaktora wodoronadtlenek kumenu w ilości 0,2% wagowych w stosunku do estru. W poszczególnych segmentach reaktora utrzymuje się temperatury 80–95°C. Z ostatniego górnego segmentu reaktora odbiera się gotowy produkt w postaci 50% koncentratu w oleju mineralnym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania dodatków do olejów smarowych typu polimerów estrów akrylowych i (lub) metakrylowych na drodze alkoholizy akrylanów i (lub) metakrylanów metylu i (lub) etylu wyższymi alkoholami i następnej polimeryzacji otrzymanych estrów, **znamienny tym**, że alkoholizę prowadzi się w obecności katalizatora w wielostopniowym reaktorze rurowym w temperaturze 140–240°C przy stosunkach wagowych surowców 1:1, otrzymane estry przepływa się w przeciwnym kierunku wodą, alkaliem i znowu wodą a następnie po osuszeniu i zmieszaniu z olejem mineralnym poddaje się polimeryzacji w obecności katalizatorów w wielosegmentowym, kolumnowym reaktorze przy czym cały proces przebiega systemem ciągłym.
2. Sposób według zastr. 1, **znamienny tym**, że jako katalizatory alkoholizy stosuje się kwasy mineralne, korzystnie kwas siarkowy.
3. Sposób według zastr. 1, **znamienny tym**, że jako katalizatory polimeryzacji stosuje się organiczne nadtlenki lub ich mieszaniny, korzystnie nadtlenek benzoilu i wodoronadtlenek kumenu.
4. Sposób według zastr. 1 i 3, **znamienny tym**, że polimeryzację estru prowadzi się w roztworze oleju mineralnego o lepkości poniżej 5°E i zawartości siarki poniżej 0,1%.