



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 31.07.76 (P. 191574)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 13.02.78

Opis patentowy opublikowano: 20.08.1979

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.² C10M 5/20

Twórcy wynalazku: Władysław Szwed, Kazimierz Chłobowski, Jacek Wichor

Uprawniony z patentu: Instytut Technologii Nafty, Kraków (Polska)

Sposób otrzymywania zasadowych dodatków dyspergująco-detergentowych

1

Oleje stosowane do smarowania silników wewnętrznych spalania są poddawane bardzo ostrym warunkom pracy, szczególnie w silnikach diesla, gdzie olej może napotykać temperatury do 350°C i naciski do 70 kg/cm². W takich warunkach pracy olej smarowy ulega przemianom chemicznym, wskutek których powstają w nim substancje kwaśne w postaci kwasów karbonowych, oksy-kwasów, substancji żywicznych, asfaltenowych i innych.

Do oleju przedostaje się również poprzez strefę międzypierścieniową część gazów spalinowych z komory spalania. Gazy te zawierają substancje kwaśne, głównie w postaci SO₂ i SO₃, które z parą wodną, zawartą w gazach spalinowych, tworzą, po ochłodzeniu, kwasy siarkowe, które z kolei powodować mogą dalsze starzenie się oleju, a także ostre zjawiska korozji. W wyniku tych zjawisk tworzą się na pierścieniach tłokowych oraz w rowkach i mostkach pierścieni, a także na ścianach tłoków osady o charakterze żywicznym, asfaltenowym i twardych nagarów koksowych, powodując gorsze warunki odprowadzania ciepła, zmniejszenie sprawności silnika, a w skrajnych przypadkach zapiekanie lub pękanie pierścieni. W celu przeciwdziałania tym szkodliwym zjawiskom, stosuje się do smarowania silników kompozycje olejowe, zawierające, poza olejem bazowym, pakiet dodatków, a wśród nich detergenty zasadowe, posiadające zdolność zobojętniania na bieżąco substancji kwaśnych, powstających w oleju, względnie przenikających do nie-

2

go. Detergenty zasadowe posiadają poza zdolnością zobojętnienia własności dyspergująco — detergentyczne które stanowią główną funkcję tych dodatków.

5 Stosowane detergenty zasadowe, zwane również detergentami z rezerwą alkaliczną, stanowią około 50% roztwory olejowe soli metali ziem alkalicznych i anionów sulfonianowych, alkilofenolanowych, alkilosalicylanowych, alkilofosforanowych itp, z zawieszonymi w nim w postaci roztworów koloidalnych wodorotlenkami lub korzystnie węglanami ziem alkalicznych. Z uwagi na własności detergentowe szczególnie skuteczne dla olejów, pracujących w ciężkich warunkach zarówno silników wysoko-
15 preżnych jak i z zapłonem iskrowym są sulfonianowe detergenty zasadowe.

Znane i najczęściej stosowane sposoby otrzymywania detergentów zasadowych polegają na działaniu na olejowy roztwór soli metali ziem alkalicznych i rozpuszczalnych w oleju kwasów organicznych, względnie na olejowe roztwory kwasów organicznych jako takich nadmiarem tlenków względnie wodorotlenków metali ziem alkalicznych w obecności czynników ułatwiających wprowadzenie rezerwy alkalicznej, tzw. promotorów, przy równoczesnym doprowadzaniu do masy reakcyjnej dwutlenku węgla, w celu utworzenia koloidalnego roztworu węglanów metali, stanowiących rezerwę alkaliczną detergenta. W miejsce dwutlenku węgla
20 korzystnie jest stosować substancję, np. mocznik,
25
30

które w warunkach procesu technologicznego ulegają przemianom chemicznym, dającym w efekcie z obecnymi w masie reakcyjnej jonami metali, węglany tych metali w postaci koloidalnych roztworów w oleju, stabilizowanych w/w solami.

Przedmiotem wynalazku jest otrzymywanie detergentu zasadowego, z jonem wapniowym, o rezerwie alkalicznej około 100 mg KOH/g, przez wprowadzenie w warunkach procesu technologicznego do masy reakcyjnej, w skład której wchodzi olej mineralny, kwas sulfonowy, wodorotlenek wapnia i woda, określonej w stosunku do wodorotlenku wapnia ilości mocznika i jednocześnie rozpuszczalnego w oleju dyspergatora, w postaci pochodnych kwasów alkenotiofosfonowych, imidu kwasu alkenobursztynowego itp. w ilościach 0,05–0,50 mola, korzystnie 0,15–0,30 mola dyspergatora na mol kwasów sulfonowych, przy cięzarze cząsteczkowym dyspergatorów 1000–1700. Ten sposób otrzymywania detergentu zasadowego wymaga znacznie mniejszych nadmiarów czynnika alkalizującego, tj. wodorotlenku wapnia, do osiągnięcia zamierzonej rezerwy alkalicznej, wskutek czego, poza efektami ekonomicznymi, wynikającymi z mniejszego nakładu jednego z surowców na jednostkę produkcyjną detergenta, otrzymuje się mniejszą ilość uciążliwych odpadów produkcyjnych.

Drugą istotną zaletą tego sposobu jest to, że otrzymywany produkt, badany w kompozycjach olejowych w silnikach badawczych, wykazuje w porównaniu z produktami otrzymywanymi bez zastosowania czynników dyspergujących, bardzo dobre wskaźniki jakościowe.

W procesie otrzymywania detergentu sposobem według wynalazku, jak i innymi podobnymi sposobami, występuje bardzo często żelowanie masy reakcyjnej, co uniemożliwia przeprowadzenie procesu. Zapobiega temu skutecznie, jak stwierdzono w pracach badawczych, wprowadzenie małej ilości związku organicznego, zawierającego azot. Związkami tymi mogą być nitrozwiązki, o większych rodnikach węglowodorowych, polialkenopoliaminy, aminy tłuszczowe i inne w ilościach 0,05–0,2 mola, korzystnie 0,1 do 0,15 mola na mol kwasów sulfonowych.

Jako jon metalu preferuje się jon wapniowy, chociaż, jakkolwiek z mniejszym efektem, mogą być stosowane inne jony metaliczne, jak baru, strontu lub magnezu.

Pozostałe parametry procesu otrzymywania detergentu zasadowego pozostają zbliżone do tych, jakie opisano w licznych publikacjach w tym przedmiocie.

Przykład 1. Do kolby reakcyjnej, zaopatrzonej w mieszadło elektryczne i termometr, wprowadzono 750 g oleju mineralnego oraz uprzednio przygotowaną papkę 390 g wapna hydratyzowanego, 255 g mocznika i 525 g wody. Mieszaninę, przy stałym ruchu mieszadła, podgrzano do temperatury 80–90°C i dodano 45 g aminy stearynowej, oraz 600 g 50% roztworu olejowego produktu reakcji pięciosiarczku fosforu i poliizobutyleny o średnim cię-

zarze cząsteczkowym 1200 i mieszano przez 15 minut.

Po utworzeniu się emulsji wodno-olejowej, co ma miejsce w tym czasie, dozowano w ciągu 1 godziny 600 g ogrzanego uprzednio do temperatury $55 \pm 5^\circ\text{C}$ kwasu alkilobenzenosulfonowego o śr. c. cz. 490. Masę reakcyjną mieszano w temperaturze $85 \pm 5^\circ\text{C}$ przez 30 minut, a następnie podnoszono stopniowo temperaturę mediów w czasie 5 godz. do 180–190°C, odparowując wodę, która skraplała się wraz z amoniakiem, tworząc wodę amoniakalną. W temperaturze 180–190°C utrzymywano mieszaninę przez 1 godzinę, a następnie schładzano do $60 \pm 5^\circ\text{C}$, celem poddania oczyszczeniu na drodze wirowania. Otrzymano 2 kg roztworu olejowego detergentu wapniowego z rezerwą alkaliczną 105,6 mg KOH/g i zawartości wapnia 5,2% wagowych.

Przykład 2. Postępując zgodnie z metodą opisaną w przykładzie 1, mieszaninę reakcyjną, zawierającą 600 g kwasu alkilobenzenosulfonowego, 600 g 50% roztworu olejowego imidu kwasu alkenobursztynowego, 750 g oleju mineralnego, 390 g wapna hydratyzowanego, 255 g mocznika i 525 g wody i 45 g aminy stearynowej ogrzewano przy ciągłym mieszaniu, w zakresie temperatur od 80–190°C przez 6 godzin.

Następnie produkt surowy oczyszczano jak w przykładzie 1 otrzymując 2 kg olejowego roztworu detergentu wapniowego o $\text{CLZ} = 102,5 \text{ mg KOH/g}$ i zawartości wapnia = 5,0% wagowych.

Przykład 3. Postępując zgodnie z metodą opisaną w przykładzie 1, przygotowano mieszaninę reakcyjną zawierającą 600 g kwasu alkilobenzenosulfonowego, 1200 g oleju mineralnego, 525 g wapna hydratyzowanego, 375 g mocznika, 525 g wody, 100 g aminy stearynowej i poddano ogrzewaniu przy ciągłym mieszaniu w zakresie temperatur 80–190°C przez 6 godzin. Surowy produkt oczyszczono jak w przykładzie 1, otrzymując 2 kg olejowego roztworu detergentu wapniowego o $\text{CLZ} = 98,5 \text{ mg KOH/g}$ zawartości Ca = 4,9% wagowych.

Przykład 4. Przykład niniejszy ilustruje konieczność stosowania substancji korygującej układ koloidalny masy reakcyjnej, w cel zabezpieczenia prawidłowego przebiegu procesu otrzymywania detergentu z rezerwą alkaliczną.

Sposób otrzymywania i załadunek reagentów, był identyczny z opisaniem w przykładzie 1, z wyjątkiem nie wprowadzania aminy stearynowej. Proces zachodził zgodnie z opisem zamieszczonym w przykładzie 1, lecz w miarę wzrostu temperatury, masa reakcyjna gęstniała i w około 108°C, po odparowaniu przeważającej ilości, wody nastąpiło żelowanie medium reakcyjnego, uniemożliwiające dalsze prowadzenie procesu. Bardzo dobre własności użytkowe kompozycji olejów silnikowych zawierających w swym składzie dodatki dyspergująco-detergentowe, będące przedmiotem wynalazku, przedstawiają wyniki badania oleju komponowanego na silniku Petter AV-1 wg BN-65/0535-14. Wyniki badania oleju obejmują ocenę ogólną punktowanych elementów silnika oraz warunki akceptacji, jakie spełniać muszą wybrane elementy silnika.

Warunki akceptacji:

Punktowane elementy silnika	Ocena max. pkt.	Warunki akceptacji równe i powyżej pkt.
1. Zalakowanie płaszcza tłoka	30	28,5
2. Zalakowanie mostków międzypierścieniowych	10	4,0
3. Zanieczyszczenie rowków pierścieni	10	5,0
4. Komponenty ogólne	10	0—10
5. Warunki akceptacji łączne	60	50

Kompozycja olejów	Ocena ogólna	Warunki akceptacji
Kompozycja olejowa z 2,25% detergenta wg przykładu 1	91,70	52,72
Kompozycja olejowa z 2,25% detergenta wg przykładu 2	94,81	55,46
Kompozycja olejowa z 4,5% detergenta wg przykładu 3	87,14	48,48

Wyniki badania olejów z pełnym kompletem dodatków, typowym dla olejów HD, w tym dodatków dyspergująco-detergentowych, będących przedmiotem wynalazku.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania zasadowych dodatków dyspergująco-detergentowych do olejów silnikowych przez przereagowanie w środowisku oleju mineralnego — kwasu sulfonowego, wodorotlenku wapnia w obecności wody, **znamienny tym**, że do oleju mineralnego, stanowiącego 50% składu dodatku, wprowadza się zawiesinę o składzie: 3—6 moli, korzystnie 4—5 moli, wapna hydratyzowanego; 2—5 moli, korzystnie 3—4 moli, mocznika; 15—30 moli, korzystnie 22—26 moli, wody po czym masę reakcyjną podgrzewa się do 60—95°C, korzystnie 80—90°C i dodaje się 0,05—0,5 mola dyspergatora w postaci 50% roztworu kwasu alkenofosforowego o ciężarze cząsteczkowym 1300 ± 200 lub 0,05—0,5 mola imidu kwasu alkenobursztynowego o ciężarze cząsteczkowym 1300 ± 200 i 1 mol kwasu sulfonowego o ciężarze cząsteczkowym 2450 ± 550 podgrzanego do 55±5°C, po czym podnosi się temperaturę do 150—220°C, korzystnie 180—190°C, po czym masę się schładza.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w początkowej fazie procesu, w przypadku dyspergatora nie zawierającego azotu w strukturze chemicznej, dodaje się substancję korygującą układ koloidalny masy w postaci rozpuszczalnych w oleju związków organicznych zawierających azot, jak związków nitrowych, amin tłuszczowych lub polialkenopoliamin w ilości 0,05—0,2 korzystnie 0,1—0,15 mola.