



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

213 106

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 30 09 80
(21) PV 6590-80

(51) Int. Cl.³ C 07 F 9/38
C 10 M 1/48

(40) Zverejnené 31 08 81
(45) Vydané 01 01 84

(75)

Autor vynálezu MAŤAŠ MICHAL ing., DrSc. a MAŤAŠ MICHAL ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob dočišťovania a hĺbkovej hydrolýzy tiofosfonátov

Vynález sa týka spôsobu dočišťovania a hĺbkovej hydrolýzy tiofosfonátov o molekulovej hmotnosti minimálne 200 a obsahujúcej jednotlivé kationy alebo ľubovoľnú zmes kationov prvej vedľajšej a vyšších podskupín periodickej sústavy prvkov.

Podstatou vynálezu je minimálne jedno - stupňové, s výhodou dvoj- a viacstupňové kontaktovanie tiofosfonátu alebo jeho olejového roztoku, prípadne zriedeného orgackým rozpúšťadlom s vodným roztokom aniónového alebo neiónového tenzidu alebo ich zmesi a to buď v termochemickej alebo termochemickej stupňoch alebo v elektrostatickej alebo v elektrostatických stupňoch, alebo v kombinácii termochemickej a elektrostatickej stupňa. Pri kontaktovaní tiofosfonátu s vodným roztokom tenzidu prebieha súčasne hĺbková hydrolýza tiofosfonátu. Cieľom vynálezu je hĺbkové dočišťovanie tiofosfonátov od genetických nečistôt a ich hĺbková hydrolýza. Koncentrácia tenzidu vo vodnom sa môže pohybovať v rozmedzí 0,0008 % hmotnostného až 2,1 % hmotnostného, pomer vodného roztoku tenzidu k tiofosfonátu je minimálne

2: 98, s výhodou minimálne 15:85, teplota kontaktovania 4°C až 250°C. Napätie na elektrodach v elektrostatickom stupni je minimálne 15 000 V.

Vynález sa má využiť napr. pri dočišťovaní tiofosfonátov používaných ako prísady do automobilových, predovšetkým motorových olejov.

Tento vynález sa týka spôsobu dočisťovania a hĺbkovej hydrolýzy tiofosfonátov a to práním ich amotných alebo ich olejových roztokov a/ alebo ich zmesí s rozpúšťadlom vodným roztokom aniónových a/alebo neiónových tenzidov a následnou dehydratáciou vzniklých zmesí rozsadzovaním a/alebo pôsobením elektrostatického poľa.

Vodný roztok tenzidov urýchľuje vplyvom zníženia medzipovrchového napätia kvapalín počas dočisťovania hĺbkový priebeh hydrolýzy medziproduktov syntézy tiofosfonátov.

Zmes vodného roztoku tenzidu a tiofosfonátu sa privádza buď do rozsadzovára a/alebo do elektrostatického dehydrátora s napätím medzi elektródami napájanými striedavým prúdom majúcich napätie maximálne 15 000 V za účelom oddelenia vodného roztoku tenzidu a genetických nečistôt od tiofosfonátu.

Tento postup sa opakuje v druhom a ďalších stupňoch s tým, že jednotlivé stupne pozostávajú buď len z rozsadzovávok alebo len z elektrostatických dehydrátorov alebo z kombinácie rozsadzovára a elektrostatického dehydrátora.

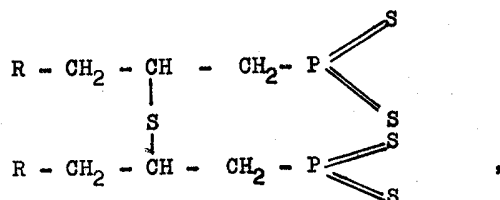
Podľa čs.patentového spisu č.144 039 sa tiofosfonáty zbavujú genetických nečistôt po zriedení organickým rozpúšťadlom a vzniknutá zmes sa podrobí centrifugovaniu.

Hĺbkové dočistenie tiofosfonátov s molekulovou hmotnosťou minimálne 200 od genetických nečistôt nie je možné dosiahnuť ani sedimentáciou ani filtráciou ani odstraďovaním v dôsledku toho, že malé častice genetických nečistôt sú fyzikálne viazané v micelárnych systémoch tiofosfonátov.

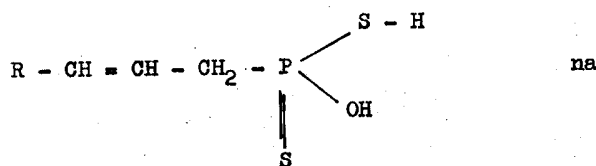
V súlade s týmto vynálezom je však možné čistiť tiofosfonáty od genetických nečistôt vodnými roztokmi povrchovo aktívnych látok vytvárajúcich koloidné systémy typu olej vo vode, t.j.opačne ako tiofosfonáty obsahujúce kationy prvej vedľajšej a vyšších podskupín periodickej sústavy prvkov. Pomocou vodných roztokov tenzidov sa z tiofosfonátov odstraňuje aj látky nerozpustné vo vode.

Vodné roztoky tenzidov urýchľujú hydrolýzu a zlepšujú tak kvalitu výrobku a ekonomiku procesu.

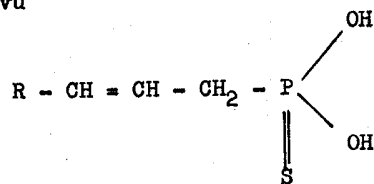
Reakciou sírnika fosforečného s alkénami- 1 vznikajú medziprodukty typu



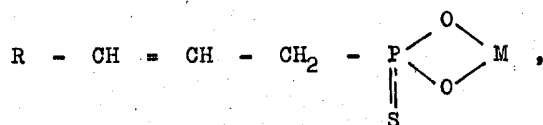
ktoré sa minimálne dvojestupňovou hydrolýzou menia cez medziprodukty typu



kyselinu alkéntiofosfónovú



a jej neutralizáciu zásadami na cieľový alkéntiofosfonát napr. typu



kde M je kation dvojmočného kovu.

Znižovaním medzipovrchového napätia medzi vodnou fázou a kvapalnou fázou reakčných medziproduktov a cieľového produktu roztokmi tenzidov sa urýchľuje a prehĺbuje hydrolýza a získava sa čistá žiaduca forma cieľového produktu.

Pod pojmom genetických nečistôt sa rozumejú anorganické a organické látky, ktoré sa dostali do tiofosfonátov počas ich syntézy. Ide jednak o zvyšky východiskových surovín obsahujúcich kation prvej vedľajšej a vyšších podskupín periodickej sústavy prvkov, nezreagovaný sírník fosforečný, reakčné produkty P_2S_5 s hydrolyzačnými a neutralizačnými činidlami, organické látky rozpustné vo vode.

Podľa tohoto vynálezu sa môžu dočisťovať tiofosfonáty nerozpustné vo vode pripravené napríklad pôsobením sírnika fosforečného na 1-alkény, následnou hydrolýzou a neutralizáciou alkéntiofosfónových kyselín.

Dočisťované tiofosfonáty môžu obsahovať kationy prvej vedľajšej podskupiny periodickej sústavy prvkov ako je Cu, Ag, Au, hlavne však kationy druhej podskupiny, predovšetkým Mg, Ca, Ba a kationy vyšších podskupín periodickej sústavy prvkov / tretej, napríklad B, Al, Ga; štvrtej, napríklad Ti, Ge, Zr, Sn; piatej, napríklad As, Sb, šiestej, napríklad Cr; siedmej, napríklad Mn; ôsmej, napríklad Fe, Co, Ni /.

Tiofosfonáty kovov alkalických zemín, predovšetkým Mg, Ca, Ba, o molekulovej hmotnosti nad 500 sa používajú ako prísady do motorových olejov. Ich dočisťovanie od anorganických prímiesí a organických neaktívnych látok je pre ich funkčné vlastnosti veľmi dôležité.

Tiofosfonáty možno dočisťovať buď samotné alebo v zmesi s olejom alebo v zmesi s rozpúšťadlom alebo v zmesi s minerálnym olejom a rozpúšťadlom v ľubovoľnom vzájomnom pomere.

Ako rozpúšťadlá sa môžu použiť chemické jedince, ako sú n-parafínické uhľovodíky počínajúc propánom, izoparafínické uhľovodíky počínajúc i-butánom, cykloskány, napríklad cyklohexán a jeho vo vode nerozpustné deriváty, dekahydronaftalén a jeho vo vode nerozpustné deriváty, cyklároaromatické uhľovodíky, napríklad indán, tetrahydronaftalén, chlórované uhľovodíky, alkoholy čiastočne rozpustné alebo nerozpustné vo vode, ketóny čiastočne rozpustné alebo nerozpustné vo vode, étery, estery, aldehydy, organické kyseliny čiastočne rozpustné alebo nerozpustné vo vode, zmesi ropných uhľovodíkov, zmesi uvedených látok v ľubovoľnom vzájomnom pomere za podmienky, že majú odlišný, s výhodou nižší bod varu ako je rozkladná teplota tiofosfonátu pri tlaku, za ktorého sa oddestilovávajú zo zmesi a ďalej za podmienky, že vzájomne nereagujú a že sa chemicky neviažu vzájomne a s čistenými tiofosfonátmi.

Pre dočisťovanie tiofosfonátov podľa tohoto vynálezu sa ako anionové tenzidy môžu použiť alkylsulfáty amónne alebo alkalických kovov s dĺžkou alkylového reťazca C_9 až C_{18} , alkylbenzénsulfonany amónne alebo alkalických kovov s dĺžkou alkylového reťazca C_9 a C_{18} , alkyl-naftalénsulfonany amónne alebo alkalických kovov s dĺžkou alkylového reťazca C_4 , alkánsulfonany amónne alebo alkalických kovov s dĺžkou reťazca C_{11} až C_{18} , alkénsulfonany amónne alebo alkalických kovov C_{11} až C_{18} , alkylénarénsulfonany amónne alebo alkalických kovov, alkánsulfoamínóetanany amónne alebo alkalických kovov, petrosulfonany amónne alebo alkalických kovov.

Ako neiónové tenzidy sa pre dočisťovanie s hĺbkovou hydrolýzou tiofosfonátov môžu použiť acylpolyglykoétery; alkylpolyglykoétery, alkylfenolpolyglykoétery, alkylaminopolyglykolétery, acylované alkanolamínopolyglykoétery, blokové kopolyméry etylénoxidu s propylénoxidom, estery vyšších n-alkánkarboxylových kyselín s polyólmami, estery sacharidov.

Vodné roztoky sa môžu pripraviť z jednotlivých aniónových alebo neiónových tensidov alebo z ich zmesí v ľubovoľnom vzájomnom pomere.

Optimálna koncentrácia vodných roztokov tensidov je závislá od typu tensidu, od teploty /tlaku/ v priestoroch rozsadzovania pranej zmesi, od množstva anorganických a organických prímiesí v tiofosfonátoch a od typu a množstva zriedovadla. Táto koncentrácia sa môže pohybovať od 0,0008 % hmotnostného do 2,1 % hmotnostného.

Hmotnostný pomer vodného roztoku tensidu k tiofosfonátu závisí od typu a množstva genetických nečistôt v tiofosfonáte. So vzrastom množstva týchto nečistôt vzrastá aj potrebné množstvo vodného roztoku tensidu. Hmotnostný pomer vodného roztoku tensidu k tiofosfonátom musí byť minimálne 2 : 98, a výhodou minimálne 15 : 85 .

V závislosti od množstva zriedovadla, od typu tiofosfonátu od rýchlosti jeho hĺbkovej hydrolýzy, hlavne od jej citlivosti na teplotu a predovšetkým v závislosti od toho, či sa rozsadzovanie deje v rozsadzovákoch alebo elektrostatických dehydrátoroch, sa teplota v priestoroch znižovanie látok a ich rozsadzovania môže pohybovať v rozmedzí 4 °C až 250 °C, s výhodou v rozmedzí 60 °C až 200 °C ,

Oddeľovanie vodných roztokov tensidov od tiofosfonátov sa môže diať buď v rozsadzovákoch alebo v elektrostatickom dehydrátore opatrenom elektródami napájanými striedavým prúdom alebo v zariadení pozostávajúcom z kombinácie rozsadzováka a elektrostatického dehydrátora. V závislosti od vodivosti zmesi tiofosfonátu s vodným roztokom tensidu, t.j. v závislosti od obsahu anorganických látok v tiofosfonáte a od koncentrácie tiofosfonátu v oleji a v zriedovadle, môže napätie medzi elektródami dosiahnuť hodnotu maximálne 15 000 V.

V prípade, že obsah genetických nečistôt v tiofosfonátoch je vysoký a hĺbková hydrolýza tiofosfonátu je napriek prítomnosti tensidu relatívne pomalá, môžu sa za sebou zapojiť buď dva alebo niekoľko rozsadzovákov, buď dva alebo niekoľko elektrostatických dehydrátorov alebo kombinácia usadzovákov a elektrostatických dehydrátorov.

Medzi jednotlivými rozsadzovákmi alebo dehydrátormi sa tiofosfonáty alebo ich zmes s olejom a rozpúšťadlom dôkladne zmieša s čerstvým vodným roztokom tensidov. V poslednom stupni možno namiesto roztoku tensidu použiť čistú vodu a vyprať tak zvyšky tensidu. V takomto dvoj- a trojstupňovom procese prebehne hĺbková hydrolýza a zníži sa obsah genetických nečistôt z 1,5 až 2 % hmotnostných na niekoľko ppm.

Dočisťovanie a hĺbkové hydrolýzovanie tiofosfonátov sa môže diať násadovo, s výhodou však kontinuálne.

Pod jedným stupňom procesu sa rozumie dôkladné zmiešanie tiofosfonátu s vodným roztokom tensidu a rozsadzovanie zmesi na vodnú a tiofosfonátovú fázu. Rozsadzovanie vodnej fázy od tiofosfonátovej vyžaduje dobu 10 minút až niekoľko hodín. Rýchlosť rozsadzovania možno znížením viskozity tiofosfonátu, napríklad zväčšením množstva zriedovadla, teplotou, koncentraciou tensidu a napätím medzi elektródami.

Výhody procesu podľa tohoto vynálezu sú tieto:

- umožňuje odstraňovať genetické nečistoty z tiofosfonátov do takej hĺbky, ktorá sa žiadnym iným známym spôsobom nedá dosiahnuť,
- umožňuje odstraňovať nielen anorganické, ale aj organické nečistoty rozpustné vo vode,
- nevyžaduje špeciálne zariadenie, ako sú vysokoúčinné odstredivky s pomerne komplikovaným zariadením na kontinuálne vyprázdňovanie nečistôt z nich,
- vyžaduje pomerne jednoduché zariadenie s malými investičnými nárokmi a s pomerne malými prevádzkovými nákladmi / nízka spotreba tepla a elektrickej energie / ,
- zjednodušuje technologickú schému výroby tiofosfonátov a zvyšuje prevádzkovú istotu v porovnaní s prácou za použitia odstrediviek,

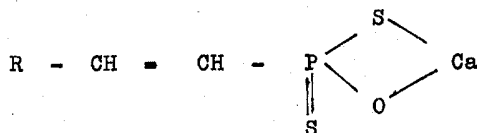
213 108

- nevyžaduje samostatne obsluhu,
- zlepšuje zásadne akosť tiofosfonátov .

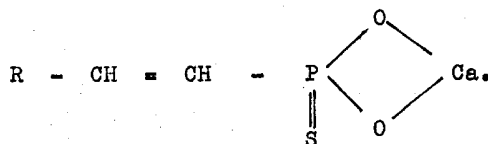
Pre ilustráciu uvádzame príklady, ktoré však neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Alkántiofosfonát vápenatý majúci molekulovú hmotnosť 1200 a obsahujúci 50 % hmotnostných minerálneho oleja, 1,5 % hmotnostného genetických nečistôt pozostávajúcich z $\text{Ca}/\text{OH}/_2$, SiO_2 , M_2O_3 a organických vo vode rozpustných látok sa zmieša s ropnou frakciou vriacou v rozmedzí od 65 °C do 85 °C pri teplote 25 °C v hmotnostnom pomere 1 : 3. Vzniklá zmes sa kontinuálne zmiešava s vodným roztokom neiónového tenzidu typu alkylfenolpolyglykoléteru o koncentrácii 0,4 % hmotnostného v hmotnostnom pomere vodného roztoku tenzidu k zmesi alkántiofosfonátu 50 : 50, ohreje sa na 180 °C a kontinuálne sa privádza do rozsadzováka. Zmes sa čerpá takou rýchlosťou, aby jej pobyt v rozsadzováku činil 50 minút. V rozsadzováku sa zmes rozdelí na vodný a alkántiofosfonátový roztok. Zo spodu rozsadzováka sa kontinuálne odvádza vodný roztok a vrchom sa odťahuje alkántiofosfonátový roztok. Po oddestilovaní ropnej frakcie sa získal alkántiofosfonát obsahujúci 0,1 % hmotnostného genetických nečistôt. Počas ohrievania zmesi vodného roztoku tenzidu s roztokom alkántiofosfonátu v uhľovodíkoch boli odstránené úplne medziprodukty typu



a získal sa produkt typu



Príklad 2

Jeden hmotnostný diel tiofosfonátu barnatého majúceho molekulovú hmotnosť 1100 a obsahujúceho 1,8 % hmotnostného genetických nečistôt pozostávajúcich zo zlúčenín bária, P_2S_5 , SiO_2 , M_2O_3 , BaS a vo vode rozpustných organických zlúčenín sa zriedi n-hexánom v hmotnostnom pomere 1 : 2 pri 20 °C. Zmes tiofosfonátu barnatého s n-hexánom sa kontinuálne zmiešava s vodným roztokom tenzidov o koncentrácii 0,3 % hmotnostného aktívnych látok. Vodný roztok tenzidov obsahuje acylpolyglykolétery a alkénsulfonany sodné v hmotnostnom pomere 1 : 1. Hmotnostný pomer vodného roztoku tenzidov k tiofosfonátom bol 15 : 85. Vzniklá zmes sa nepretržite čerpá cez ohrievač, kde sa ohreje na 70 °C, do elektrostatického dehydrátora. Na elektródach dehydrátora sa udržiava striedavým prúdom napätia 800 V. Zadržová doba čerpanej zmesi v dehydrátore je 30 minút. Spodom dehydrátora odchádza vodná fáza, vrchom tiofosfonátová fáza. Po oddestilovaní n-hexánu sa získa tiofosfonát obsahujúci 0,05 % hmotnostného genetických nečistôt.

Príklad 3

Zmes alkántiofosfonátu vápenatého s ropnou frakciou získaná čistením uvedeným v príklade 1 sa pri teplote 180 °C zmieša s vodným roztokom tenzidu rovnakého chemického zloženia, rovnakej koncentrácie a v rovnakých hmotnostných pomeroch ako v príklade 1. Vzniklá zmes sa vedie do druhého rozsadzováka takou rýchlosťou, že zadržný čas v druhom rozsadzováku je 50 minút. Po oddestilovaní ropnej frakcie sa získa alkántiofosfonát obsahujúci 0,02 % genetických nečistôt.

Príklad 4

Pracovný postup je rovnaký ako v príklade 1 s tým rozdielom, že zmes alkéntiofosfonátu s ropnou frakciou získaná čistením uvedeným v príklade 1 sa kontinualne znižuje s vodným roztokom rovnakého tenzidu, rovnakej koncentrácie, v rovnakom hmotnostnom pomere ako v príklade 1 a vzniklá zmes sa ochladí na 70 °C a vedie sa do elektrostatického dehydrátora majúceho napätie na elektródach 800 V. V dehydrátore sa zmes zdrží 30 minút pri teplote 70 °C. Spodom dehydrátora sa odpustí vodný roztok a vrchom alkéntiofosfonát. Po oddestilovaní ropnej frakcie sa získa alkéntiofosfonát obsahujúci 0,01 % hmotnostného genetických nečistôt.

Príklad 5

Pracovný postup je rovnaký ako v príklade 2 s tým rozdielom, že zmes tiofosfonátu s n-hexánom dočistehá spôsobom podľa príkladu 2 sa opätovne zmieša s vodným roztokom tanzidu a vedie sa do druhého elektrostatického dehydrátora ako v príklade 2. Po oddestilovaní n-hexánu sa získa tiofosfonát obsahujúci 0,008 % hmotnostného genetických nečistôt.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob dočisťovania a hĺbkovej hydrolýzy tiofosfonátov o molekulovej hmotnosti minimálne 200 a obsahujúcich jednotlivé katióny alebo ľubovoľnú zmes katiónov prvej vedľajšej a vyšších podskupín periodickej sústavy prvkov vyznačujúci sa tým, že sa buď samotný tiofosfonát, s výhodou jeho olejový roztok a/alebo jeho zmes s organickým rozpúšťadlom v ľubovoľnom vzájomnom pomere privádza v jednom, s výhodou minimálne vo dvoch stupňoch zapojených za sebou, do styku s vodným roztokom obsahujúcim 0,0008 % hmotnostného až 2,1 % hmotnostného aniónových a/alebo neiónových tenzidov v hmotnostnom pomere vodného roztoku tenzidu alebo ľubovoľnej zmesi tenzidov k tiofosfonátom minimálne 2 : 98, s výhodou 15 : 85, pri teplote 4 °C až 250 °C, s výhodou pri teplote 60 °C až 200 °C a vzniklá zmes sa dehydratuje rozsádzovaním a/alebo pôsobením elektrostatického poľa vytvoreného napätím medzi elektródami napájanými striedavým elektrickým prúdom maximálne 15.000 V po dobu minimálne 10 minút, s výhodou až 110 minút, pričom sa tento postup opakuje v druhom a v ďalších stupňoch.

2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že sa dehydratácia zmesi deje len rozsádzovaním alebo len pôsobením elektrostatického poľa alebo kombináciou rozsádzovania a pôsobenia elektrostatického poľa.