



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

203277
(11) (B1)

(22) Prihlásené 12 08 77
(21) (PV 5336-77)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 51/00
C 10 M 1/24

(40) Zverejnené 30 06 80

(45) Vydané 15 12 82

(75)
Autor vynálezu

MAĽAS MICHAL ing. DrSc.,
TKÁČ ALEXANDER prof. DrSc. a
CVENGROŠ JÁN ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Zariadenia pre kontinuálnu prípravu antioxidantu-detergentu na báze kyseliny alkylsalicylovej

1

Vynález sa týka zariadenia pre kontinuálnu prípravu vysokoaktívneho antioxidantu-detergentu na báze kyseliny alkylsalicylovej do mastiacich olejov pre vysokonávané motory s vylúčením kyslíkovej kontaminácie.

Detergenty-antioxidanty na báze kyseliny alkylsalicylovej typu alkylsalicylátov alkalických zemín sa podľa doteraz známych postupov pripravujú v zariadeniach násadového typu.

Podľa autorského osvedčenia ZSSR č. 266 764 je známy spôsob prípravy alkylsalicylátu soľného v kombinácii aparátov reaktor-čerpadlo, kde sa neutralizácii alkylfenolu lúhom napomáha odčerpávaním reakčnej vody pri cirkulácii reakčnej zmesi čerpadlom a na úplné odstránenie vlhkosti sa do systému privádza dusík. Po skončení sušenia sa prívod dusíka zastaví a do reaktora sa privedie kyslíčnik uhlčitý. Systém sa utesní, zvýši sa tlak na 0,8 MPa a tento sa udržiava 25 až 30 minút do ukončenia karboxylácie.

Podľa patentového spisu NSR č. 1 039 069 sa alkylfenolát alkalického kovu dvojnásobne karboxyluje a na produkt druhej karboxylácie sa pôsobí kyslíčnikom alebo hydroxidom kovu vyššieho mocenstva.

Nevýhodou týchto postupov je, že pre-

2

biehajú diskontinuálne, čím medzi jednotlivými operáciami nie je vylúčená kontaminácia vzdušným kyslíkom, ktorá negatívne ovplyvňuje kvalitu cieľového produktu v tých etapách jeho prípravy, kedy reakčný systém vykazuje alkalickú reakciu. Spomínané postupy a zariadenia na ich vykonávanie neumožňujú čistenie reakčných produktov vo vhodnej etape syntézy a tiež účinnosť procesov, ktorých riadiacim dejom je difúzia, pri ich vedení v hrubých kvapalinových vrstvách je nízka. Tieto nevýhody boli odstránené postupom podľa čs. autorského osvedčenia č. 193 886, ktorý rieši kontinuálnu prípravu alkylfenolátov kovov, ďalej postupom podľa čs. autorského osvedčenia č. 193 890, ktorý rieši kontinuálnu karboxyláciu alkylfenolátov alkalických kovov a konečne postupom podľa čs. autorského osvedčenia č. 193 892, ktorý sa týka kontinuálnej prípravy alkylsalicylových kyselín a ich solí s vysokou čistotou. Spomínané postupy kryjú niektoré čiastkové etapy prípravy vysokoúčinného antioxidantu-detergentu, nezaoberajú sa však príslušnými strojnými zariadeniami a tiež neriešia komplexne celé zariadenie, zarúčujúce vysokú kvalitu cieľového aditívu.

Spomínané nevýhody sú odstránené v zariadení pre kontinuálnu prípravu antioxi-

dantu-detergentu na báze kyseliny alkylsalicylovej do masťacích olejov pre vysokomáhané motory podľa vynálezu, ktorého podstatou je, že dno zmešovača neutralizátora je spojené spojovacou rúrkou neutralizátora cez čerpadlo neutralizátora a predhrievač neutralizátora s hornou časťou odpeňovača neutralizátora, ktorého dolná časť je spojená nástrekovou rúrkou neutralizátora s vrcholom filmového neutralizátora, ktorého dno je spojené produktovou rúrkou neutralizátora s čerpadlom karboxylátora, ktoré je nástrekovou rúrkou karboxylátora spojené s vrcholom filmového karboxylátora, ktorého dno je spojené cez produktovú rúrkou karboxylátora a redukčný ventil s nástrekovou rúrkou prvého zmešovača, ústiacej v prvom zmešovači, z ktorého vychádza výstupná rúрка prvého zmešovača a ústi v strednej časti prvého rozsadzovára, ktorého horná časť je spojená nástrekovou rúrkou druhého zmešovača s druhým zmešovačom, ktorý je spojený výstupnou rúrkou druhého zmešovača so strednou časťou druhého rozsadzovára, na ktorého hornú časť je pripojená výstupná rúрка druhého rozsadzovára, pripojená na čerpadlo odparky, ktoré je spojené spojovacou rúrkou odparky cez predhrievač odparky s hornou časťou odpeňovača odparky, ktorého dolná časť je spojená nástrekovou rúrkou odparky s vrcholom trojstupňovej molekulovej odparky, z dolnej časti ktorej vychádza rúрка destilátu, spojená s destilátovým čerpadlom, ktoré nástrekovou rúrkou zmešovača alkalizátora je spojené so zmešovačom alkalizátora, na ktorého dno je pripojená výstupná rúрка zmešovača neutralizátora, ktorá je spojená cez čerpadlo alkalizátora a predhrievač alkalizátora s hornou časťou odpeňovača alkalizátora, ktorého dolná časť je spojená nástrekovou rúrkou alkalizátora s vrcholom filmového alkalizátora, z ktorého dolnej časti vychádza produktová rúрка alkalizátora, spojená s produktovým čerpadlom alkalizátora.

Okrem vysokých konverzií, dosahovaných vo filmových reaktoroch v tenkých stieraných filmoch pri neutralizácii, karboxylácii a alkalizácii, a účinného čistenia surovej kyseliny alkylsalicylovej v trojstupňovej molekulovej odparky v zariadení podľa vynálezu, dosiahne sa vyšší účinok tým, že v kontinuálne pracujúcom zariadení sú vytvorené všetky predpoklady na vylúčenie kontaminácie spracovávaného materiálu vzdušným kyslíkom. Tým sa zamedzí oxidácii alkylfenolov v alkalickom prostredí za vzniku tmavých polykondenzačných produktov, ktoré sú zárodkom tvorby lakov a koksovitých usadenín na stenách valcov a piestov motorov. Zvýši sa tým kvalita a výťažok vysokoúčinného antioxydantu-detergentu pre masťacie oleje najvyšších tried.

Na pripojenom výkrese je schématicky znázornené zariadenie podľa vynálezu.

Dno zmešovača neutralizátora 1 je spojené spojovacou rúrkou neutralizátora 2 cez čerpadlo neutralizátora 3 a predhrievač neutralizátora 4 s hornou časťou odpeňovača neutralizátora 5. Z dolnej časti odpeňovača 5 vedie nástreková rúрка neutralizátora 6 na vrchol filmového neutralizátora 7. Jeho dno je spojené produktovou rúrkou neutralizátora 8 s čerpadlom karboxylátora 10, ktoré je potom nástrekovou rúrkou karboxylátora 11 spojené s vrcholom filmového karboxylátora 12. Dno filmového karboxylátora 12 je prepojené cez produktovú rúrkou karboxylátora 13 a redukčný ventil 14 s nástrekovou rúrkou prvého zmešovača 16, ktoré ústi v prvom zmešovači 17. Prvý zmešovač 17 je opatrený výstupnou rúrkou prvého zmešovača 18, ktorá ústi v strednej časti prvého rozsadzovára 19. Z hornej časti prvého rozsadzovára 19 vychádza nástreková rúрка druhého zmešovača 20, ktorá ústi v druhom zmešovači 21. Tento je spojený výstupnou rúrkou druhého zmešovača 22 so strednou časťou druhého rozsadzovára 23. Z hornej časti druhého rozsadzovára 23 vychádza výstupná rúрка druhého rozsadzovára 24, na ktorú je pripojené čerpadlo odparky 26. Čerpadlo odparky 26 je spojené spojovacou rúrkou odparky 27 cez predhrievač odparky 28 s hornou časťou odpeňovača odparky 29. Z dolnej časti odpeňovača odparky 29 vedie nástreková rúрка odparky 30 na vrchol trojstupňovej molekulovej odparky 31. Zo spodnej časti tretieho stupňa trojstupňovej molekulovej odparky 31 vychádza rúрка destilátu 32, spojená s destilátovým čerpadlom 33, z ktorého vychádza nástreková rúрка zmešovača alkalizátora 35 a ústi v zmenšovači alkalizátora 36. Výstupná rúрка zmešovača alkalizátora 37, ktorá vychádza z dna zmešovača alkalizátora 36, je spojená cez čerpadlo alkalizátora 38 a predhrievač alkalizátora 39 s hornou časťou odpeňovača alkalizátora 40. Z dolnej časti odpeňovača alkalizátora 40 vedie nástreková rúрка alkalizátora 41 na vrchol filmového alkalizátora 42. Jeho dno je spojené cez produktovú rúrkou alkalizátora 43 s produktovým čerpadlom alkalizátora 44. Prevádzková spoľahlivosť zariadenia podľa vynálezu sa zvýši zaradením niekoľkých uzavretých medzizásobníkov bez narušenia kontinuity jeho chodu. S výhodou je možné takto zaradiť medzi produktovú rúrkou neutralizátora 8 a čerpadlo karboxylátora 10 zásobník neutralizátora 9, ďalej medzi redukčný ventil 14 a nástrekovú rúrkou prvého zmešovača 16 zásobník karboxylátora 15, rovnako medzi výstupnú rúrkou druhého rozsadzovára 24 a čerpadlo odparky 26 zásobník surovej kyseliny 25 a konečne medzi destilátové čerpadlo 33 a nástrekovú rúrkou zmešovača alkalizátora 35 zásobník čistej kyseliny 34. Dvojica aparátov zmešovač-usadzovák slúži na intenzívne premiešanie vzájomne ne-

rozpustných kvapalín a na rozsadenie vytvorenej zmesi. Okrem kombinácie zmešovača a rozsadzováka môže byť pre tento účel použitá napr. rotačná disková kolóna s rozsadzovacími zónami buď vo vnútri, alebo mimo kolóny. Na mieste trojstupňovej molekulovej odparky **31** je možné s výhodou použiť odparku podľa čs. AO 181 056. Východiskovou surovinou pre prípravu antioxidantu-detergentu na báze kyseliny alkylsalicylovej sú alkylfenoly, obsahujúce v polohe 2 alebo 4 alkylový reťazec s dĺžkou 14 až 18 uhlíkových atómov, a to nerozvetvený alebo rôzne vetvený. V zmešovači neutralizátora **1** v inertnej atmosfére dusíka alebo vzácného plynu sa kontinuálne zmiešavajú alkylfenoly s vodným roztokom hydroxidu sodného v molovom pomere od 1 : 0,8 do 1 : 1,2 pri teplote 10 až 80 °C, pričom vodný roztok hydroxidu sodného obsahuje 35 až 50 % hmot. lúhu. Zmes je kontinuálne dávkovaná čerpadlom neutralizátora **3** cez predhrievač neutralizátora **4**, kde sa kontinuálne vyhreje na teplotu 40 až 120 °C a vstupuje do evakuovaného odpeňovača neutralizátora **5**, kde sa zbaví časti rozpúšťadlovej aj reakčnej vody. Z odpeňovača neutralizátora **5** prichádza na ohrevnú plochu filmového neutralizátora **7**, kde v tenkom stieranom filme za čas 10 až 300 s pri teplote 60 až 160 °C a tlaku 4 až 15 kPa za stáleho odčerpávania vody z filmu reakčnej zmesi prebehne neutralizácia alkylfenolov s účinnosťou 95 až 100 % a obsah vody v reakčnom produkte je nižší ako 0,1 % hmot. Alkylfenoláty sodné odchádzajú z filmového neutralizátora **7** produktovou rúrkou neutralizátora **8** priamo alebo cez zásobník neutralizátora **9**, pomocou čerpadla karboxylátora **10** na ohrevnú plochu filmového karboxylátora **12**, kde v tenkom stieranom filme za čas 10 až 300 s, pri teplote 100 až 180 °C a tlaku kysličníka uhličitého 0,5 až 3,0 MPa prebehne karboxylácia alkylfenolátov sodných za vzniku alkylsalicylátov sodných s účinnosťou 95 až 100 %. Alkylsalicyláty sodné sú pod tlakom kontinuálne pretláčané cez redukčný ventil **14** priamo alebo cez zásobník karboxylátora **15**, do prvého zmešovača **17**, kde sa pri teplote 10 až 80 °C zmiešavajú s vodným roztokom minerálnej kyseliny napr. kyseliny sírovej s koncentráciou minimálne 3 % hmot. V dôsledku pôsobenia minerálnej kyseliny sa alkylsalicyláty sodné konvertujú na alkylsalicylové kyseliny za vzniku sodnej soli minerálnej kyseliny. Je výhodné pracovať minimálne s 5 % prebytkom minerálnej kyseliny vzhľadom na sodíkový kation. Zmes, vzniklá pôsobením minerálnej kyseliny na alkylsalicyláty sodné, kontinuálne preteká z prvého zmešovača **17** do prvého rozsadzováka **19**, v ktorom v hornej vrstve sa oddeľia alkylsalicylová kyselina a v spodnej vrstve vodný roztok nezreagovanej kyseliny a jej sodnej soli. Rozsadzovák je

vhodné dimenzovať tak, aby priemerný čas pobytu zmesi v ňom bol 30 až 60 minút a styčný povrch fáz dostatočne veľký. Alkylsalicylové kyseliny sú z prvého rozsadzováka **19** kontinuálne odvádzané do druhého zmešovača **21**, kde sa pri teplote 10 až 90 °C perú vodou v hmotnostnom pomere voda ku kyselinám od 0,1 : 1 do 5 : 1. Vzniklá zmes sa kontinuálne vedie do druhého rozsadzováka **23**, v ktorom sa v hornej vrstve oddeľia preprané alkylsalicylové kyseliny a v spodnej vrstve voda so zbytkom minerálnej kyseliny a jej sodnej soli. Rozsadzovák je vhodne dimenzovať tak, aby priemerný čas pobytu zmesi v ňom bol 30 až 60 minút a styčný povrch fáz dostatočne veľký. Alkylsalicylové kyseliny, obsahujúce 0 až 10 % hmot. alkylfenolov, sa kontinuálne odvádzajú z druhého rozsadzováka **23** priamo alebo cez zásobník surovej kyseliny **25**, pomocou čerpadla odparky **26** cez predhrievač odparky **28**, kde sa kontinuálne predehrejú na teplotu 50 až 120 °C a vstupujú do evakuovaného odpeňovača odparky **29**, kde sa zbaví vlhkosti a nástrekovou rúrkou odparky **30** sú kontinuálne dávkované na odparnú plochu trojstupňovej molekulovej odparky **31**. Tu v jednotlivých vákuových stupňoch pri teplote 100 až 300 °C a tlaku 10^2 až 10^{-1} Pa sa destilovaná kvapalina postupne v prvom stupni odplyní, v druhom stupni oddeľ sa z nej predná frakcia v množstve 10 až 20 % hmot. z nástreku, tvorená predvažne alkylfenolmi a v treťom stupni sa ako destilát získajú čisté kyseliny alkylsalicylové v množstve 70 až 85 % hmot. z nástreku, pričom v zbytku sa oddeľia kovové kontaminácie spolu s kondenzovanými živočíchmi produktami v množstve 5 až 10 % hmot. z nástreku. Čisté kyseliny alkylsalicylové sú odvádzané z trojstupňovej molekulovej odparky **31** rúrkou destilátu **32** pomocou destilátového čerpadla **33** priamo, alebo cez zásobník čistej kyseliny **34**, do zmešovača alkalizátora **36**, kde sa pri teplote 15 až 80 °C v inertnej atmosfére zmiešavajú s vodnou suspenziou hydroxidu alebo hydroxidov, oxidu alebo oxidov alkalických zemín v molovom pomere 1 : 0,5 až 1 : 2, ktorá môže obsahovať dispergačné činidlo napr. alkylsalicyláty alkalických zemín, a zriedovadlo napr. minerálny olej. Obsah oleja v neutralizačnej zmesi môže byť 20 až 95 % hmot. vzhľadom na zmes alkylsalicylových kyselín a oleja. Zo zmešovača alkalizátora **36** je zmes dávkovaná čerpadlom alkalizátora **38** cez predhrievač alkalizátora **39**, kde sa vyhreje na teplotu 50 až 120 °C a vstupuje do evakuovaného odpeňovača alkalizátora **40**, kde sa zbaví časti rozpúšťadlovej a reakčnej vody. Z odpeňovača alkalizátora **40** potom reakčná zmes prichádza na ohrevnú plochu filmového alkalizátora **42**, kde pri teplote 90 až 180 °C a tlaku 4 až 15 kPa v tenkom stieranom filme za čas 10 až 500 s prebehne neutrali-

zácia alkylsalicylových kyselín s účinnosťou 95 až 100 % za súčasného odťahovania rozpúšťadlovej i reakčnej vody. Zneutrali-

zované alkylsalicylové kyseliny sú odčerpávané z filmového alkalizátora 42 produktovým čerpadlom alkalizátora 44.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Zariadenie pre kontinuálnu prípravu antioxidantu-detergentu na báze kyseliny alkylsalicylovej do mastiacich olejov pre vysokonamáhané motory s vylúčením kyslíkovej kontaminácie, vyznačujúce sa tým, že dno zmešovača neutralizátora (1) je spojené spojovacou rúrkou neutralizátora (2) cez čerpadlo neutralizátora (3) a predhrievač neutralizátora (4) s hornou časťou odpeňovača neutralizátora (5), ktorého dolná časť je spojená nástrekovou rúrkou neutralizátora (6) s vrcholom filmového neutralizátora (7), ktorého dno je spojené produktovou rúrkou neutralizátora (8) s čerpadlom karboxylátora (10), spojeného nástrekovou rúrkou karboxylátora (11) s vrcholom filmového karboxylátora (12), ktorého dno je spojené cez produktovú rúрку karboxylátora (13) a redukčný ventil (14) s nástrekovou rúrkou (16), ústiacou v prvom zmešovači (17), odkiaľ vychádza rúrka (18) a ústi v strednej časti prvého rozsadzováka (19), majúceho spojenú hornú časť nástrekovou rúrkou (20) s druhým zmešovačom (21) spojeným výstupnou rúrkou (22) so strednou časťou druhého rozsadzováka (23), na hornú časť ktorého je pripojená výstupná rúrka druhého rozsadzováka (24), pripojená na čerpadlo odparky (26), ktoré je spojené spojovacou rúrkou odparky (27) cez predhrievač odparky (28) s hornou časťou odpeňovača odparky (29), ktorého dolná časť

je spojená nástrekovou rúrkou odparky (30) s vrcholom trojstupňovej molekulovej odparky (31), z ktorej dolnej časti vychádza rúrka destilátu (32), spojená s destilátovým čerpadlom (33), ktoré nástrekovou rúrkou zmešovača alkalizátora (35) je spojené so zmešovacím alkalizátorom (36), na ktorého dno je pripojená výstupná rúrka zmešovača neutralizátora (37), ktorá je spojená cez čerpadlo alkalizátora (38) a predhrievač alkalizátora (39) s hornou časťou odpeňovača alkalizátora (40), ktorého dolná časť je spojená nástrekovou rúrkou alkalizátora (41) s vrcholom filmového alkalizátora (42), z ktorého dolnej časti vychádza produktová rúrka alkalizátora (43), spojená s produktovým čerpadlom alkalizátora (44).

2. Zariadenie pre kontinuálnu prípravu antioxidantu-detergentu na báze kyseliny alkylsalicylovej podľa bodu 1, vyznačujúce sa tým, že medzi produktovú rúрку neutralizátora (8) a čerpadlo karboxylátora (10) je zaradený zásobník neutralizátora (9), medzi redukčný ventil (14) a nástrekovú rúрку prvého zmešovača (16) je zaradený zásobník karboxylátora (15), medzi výstupnú rúрку druhého rozsadzováka (24) a čerpadlo odparky (26) je zaradený zásobník surovej kyseliny (25) a medzi destilátové čerpadlo (33) a nástrekovú rúрку zmešovača alkalizátora (35) je zaradený zásobník čistej kyseliny (34).

1 list výkresov

