



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 04.11.78 (P. 210717)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 19.05.80

Opis patentowy opublikowano: 14.01.1983

Int. Cl.³
C10M 1/40
C07C 143/24



Twórcy wynalazku: Franciszek Steinmec, Włodzimierz Montewski, Anna Zajezińska, Lidia Burczyk, Stefan Patzau, Czesław Zięba

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

Sposób wytwarzania olejorozpuszczalnych sulfonianów metali

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania olejorozpuszczalnych alkiloarylosulfonianów i naftosulfonianów metali grup układu okresowego Ib, IIb, III, IV, V, VI, VIIb, i VIII znajdujących zastosowanie jako dodatki do olejów smarowych, smarów plastycznych, paliw i innych.

Znane metody wytwarzania olejorozpuszczalnych sulfonianów metali grup układu okresowego Ib, IIb, III, IV, V, VI, VIIb, i VIII polegają na reakcji neutralizacji kwasów alkiloarylosulfonowych lub naftosulfonowych tlenkami lub węglanami metali. Wodorotlenki tych metali, z uwagi na ich nietrwałość i szybki rozpad do tlenków nie są stosowane.

W przypadku słabej reaktywności tlenków lub węglanów metali z kwasami sulfonowymi, stosowana jest do wytwarzania sulfonianów reakcja podwójnej wymiany — w roztworze wodnym — alkiloarylosulfonianów lub naftosulfonianów sodu lub potasu z azotanami, chlorkami lub siarczanami odpowiednich metali.

Sposób według wynalazku polega na reakcji kwasu alkiloarylosulfonowego lub naftosulfonowego z wodorotlenkami metali grup układu okresowego Ib, IIb, III, IV, V, VI, VIIb, i VIII, wytworzonymi bezpośrednio w procesie bez ich wydzielenia i oczyszczania. Do zawiesiny wodnej wodorotlenków metali, wytworzonej w reakcji — w roztworze wodnym — soli metalu, korzystnie siarczanów lub chlorków, z wodorotlenkami metali alka-

2

licznych lub ziem alkalicznych w temperaturze poniżej 100°C, korzystnie 20—50°C, bezpośrednio po jej wytworzeniu wprowadza się kwas alkiloarylosulfonowy lub naftosulfonowy, korzystnie rozcieńczony olejem oraz do 0,1% wagowych oleju metylopolisiloksanowego lub metylofenylopolisiloksanowego i prowadzi neutralizację w obecności wody w temperaturze 20 do 100°C, następnie odparowuje wodę w obecności hydrofilnego adsorbenta o powierzchni właściwej powyżej 10 m²/g, korzystnie 100 do 250 m²/g według metody BET, do zawartości poniżej 1%, korzystnie poniżej 0,3% oraz filtruje na typowych urządzeniach filtracyjnych. Do wytwarzania sulfonianów stosowane są kwasy alkiloarylosulfonowe lub dwualkiloarylosulfonowe lub naftosulfonowe o ciężarze cząsteczkowym powyżej 300, korzystnie 400—700.

W charakterze oleju rozpuszczalnikowego, stosowanego w procesie w celu obniżenia lepkości układu w trakcie prowadzenia reakcji neutralizacji oraz obniżenia lepkości produktu finalnego, stosowane są ogólnie dostępne oleje o temperaturze początku wrzenia powyżej 180°C, korzystnie powyżej 300°C, uzyskane z ropy naftowej lub też syntetycznie.

Według wynalazku sole metali alkalicznych lub ziem alkalicznych, korzystnie siarczany lub chlorki, stanowiące produkt uboczny w procesie wytwarzania wodorotlenku metalu, poddawane są krystalizacji w obecności hydrofilnego adsorbenta o silnie

rozwinętej powierzchni, co umożliwia, mimo niekorzystnego oddziaływania sulfonianu na proces krystalizacji soli oraz dużego stężenia soli w układzie, uzyskanie układu łatwo filtrującego się przy zastosowaniu ogólnie dostępnych urządzeń filtracyjnych, przy czym wytworzone sulfoniany metali charakteryzują się wysokim stopniem czystości oraz praktycznie nie zawierają sedymentujących stałych ciał obcych pochodzenia nieorganicznego.

Sposób według wynalazku umożliwia wytworzenie sulfonianów metali nie zawierających nieprereagowanego kwasu sulfonowego, co jest trudne do uzyskania znanymi metodami i wymaga stosowania dużego nadmiaru tlenku lub węgla metalu w stosunku do ilości stechiometrycznej lub zastosowania metody podwójnej wymiany, w której uzyskuje się dużą ilość trudnych do oczyszczenia i utylizacji ścieków. Uzyskane w toku procesu, w trakcie filtracji, odpady mogą być łatwo zutylizowane i nie stwarzają problemów związanych z zanieczyszczeniem środowiska.

Przykład I. Do reaktora pojemności roboczej 250 kg wprowadza się 32,2 kg pięciowodnego siarczynu miedziowego, oraz 50 kg wody. Rozpuszczanie soli prowadzi się przy intensywnym mieszaniu w temperaturze 30°C. Do roztworu wprowadza się następnie 16,5 kg 30% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego. Mieszanie kontynuuje się przez pół godziny utrzymując temperaturę 30°C, po czym wprowadza się mieszaninę 36 kg mineralnego oleju rozpuszczalnikowego o lepkości $5,5 \times 10^{-3}$ m²/s w temperaturze 100°C i temperaturze zapłonu 208°C, 0,01 kg oleju metylopolisiloksanowego o lepkości 250×10^{-3} Pa·s w 20°C oraz 80 kg kwasu alkilobenzenosulfonowego, o średnim ciężarze cząsteczkowym 480, zawierającego 30% oleju mineralnego. Mieszaninę ogrzewa się podnosząc temperaturę w ciągu 4 godzin do 100°C, a następnie odparowuje wodę przy równoczesnym dmuchaniu azotem. W temperaturze 120°C wprowadza się 3,6 kg ziemi okrzemkowej o powierzchni właściwej 190 m²/g, a następnie mieszaninę odwadnia się w temperaturze 125°C do zawartości wody poniżej 0,1% i filtruje przez prasę filtracyjną.

Wytworzony roztwór olejowy sulfonianu miedzi posiada lepkość kinematyczną $67,2 \times 10^{-6}$ m²/s w temperaturze 100°C, temperaturę krzepnięcia -3°C, temperaturę zapłonu 191°C, zawiera 3,4% miedzi, oraz 0,06% stałych ciał obcych.

Przykład II. Do reaktora wprowadza się 16,4 kg pięciowodnego siarczynu manganawego oraz 25 kg wody. Po rozpuszczeniu soli w temperaturze 25°C, dodaje się przy intensywnym mieszaniu 12,4 kg 40% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego. Reakcję prowadzi się w ciągu pół godziny, utrzymując temperaturę 30°C, a następnie wprowadza 115 kg roztworu zawierającego 56 kg kwasu alkilobenzenosulfonowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 485,59 kg alkilobenzenu o temperaturze wrzenia 251 do 298°C i 0,015 kg oleju metylofenylopolisiloksanowego o lepkości 300×10^{-3} Pa·s w 20°C. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temperatury 120°C w ciągu 5,5 godzin, dodając 3,3 kg ziemi aktywnej o powierzchni właściwej 163 m²/g i odwadnia w temperaturze

135°C, przy równoczesnym przedmuchu azotem a następnie filtruje na prasie filtracyjnej.

Wytworzony roztwór olejowy sulfonianu manganu posiada lepkość kinematyczną $35,6 \times 10^{-6}$ m²/s w temperaturze 100°C, temperaturę krzepnięcia -22°C, zawiera 3,5% manganu oraz 0,043% stałych ciał obcych.

Przykład III. Do reaktora pojemności roboczej 600 kg, wprowadza się 49,2 kg sześciowodnego chlorku kobaltowego oraz 30 kg wody. Po rozpuszczeniu soli w temperaturze 25°C, przy intensywnym mieszaniu dodaje się 42,6 kg 25% wodnego roztworu wodorotlenku potasowego oraz 182 kg oleju mineralnego o lepkości kinematycznej 56×10^{-6} m²/s w temperaturze 50°C i temperaturze krzepnięcia -23°C. Mieszanie kontynuuje się w ciągu jednej godziny, utrzymując temperaturę 40°C, a następnie wprowadza się 171 kg kwasu dwualkilobenzenosulfonowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 465 i 0,05 kg oleju metylopolisiloksanowego o lepkości 380×10^{-3} Pa·s w 20°C. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temperatury 100°C w ciągu 6 godzin, przedmuchuje azotem ogrzewając do temperatury 130°C, a następnie dodaje 8 kg ziemi okrzemkowej o powierzchni właściwej 129 m²/g i 3 kg węgla aktywnego. Dalsze odwodnienie mieszaniny prowadzi się w temperaturze 130°C do osiągnięcia zawartości wody w produkcie poniżej 0,2%, po czym filtruje przez prasę filtracyjną.

Uzyskany roztwór sulfonianu kobaltu posiada lepkość kinematyczną $80,2 \times 10^{-6}$ m²/s w temperaturze 100°C, temperaturę krzepnięcia -5°C, zawiera 3,7% kobaltu oraz 0,029 stałych ciał obcych.

Przykład IV. W reaktorze rozpuszcza się 21,2 kg chlorku kadmowego w 20 kg wody i wprowadza 28,1 kg 42% wodnego roztworu wodorotlenku potasowego. Zawartość reaktora miesza się w ciągu pół godziny w temperaturze 30°C. Następnie dodaje się 80 kg oleju mineralnego o lepkości kinematycznej 25×10^{-6} m²/s w 50°C, 100 kg kwasu dwualkilobenzenosulfonowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 478 i 0,03 kg oleju metylopolisiloksanowego o lepkości 200×10^{-3} Pa·s w 20°C. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temperatury 100°C w ciągu 4 godzin. Dalsze ogrzewanie do temperatury 130°C prowadzi się przy przedmuchiwaniu azotem. W temperaturze 130°C dodaje się 6 kg ziemi okrzemkowej o powierzchni właściwej 188 m²/g, odwadnia do zawartości wody 0,2%, po czym uzyskany produkt filtruje się przez prasę filtracyjną.

Wytworzony roztwór olejowy sulfonianu kadmu posiada lepkość kinematyczną $56,3 \times 10^{-6}$ m²/s w temperaturze 100°C, temperaturę krzepnięcia -5°C, zawiera 6,3% kadmu oraz 0,045% stałych ciał obcych.

Przykład V. Do reaktora pojemności 2500 kg wprowadza się 294 kg trójwodnego octanu ołowianego oraz 400 kg wody, miesza w temperaturze 35°C do całkowitego rozpuszczenia, po czym dodaje 124 kg 25% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego i kontynuuje mieszanie w ciągu pół godziny, utrzymując temperaturę 35°C. Następnie dodaje się 550 kg oleju mineralnego o lep-

kości $2,9 \times 10^{-6}$ m²/s w 100°C i temperaturze krzepnięcia -8°C, 625 kg kwasu dwumonylonafalenosulfonowego zawierającego 20% oleju rozpuszczalnikowego i 0,5 kg oleju metalofenylopolisiloksanowego o lepkości 190×10^{-3} Pa·s w 20°C. Zawartość reaktora miesza się w ciągu 2,5 godziny w temperaturze 85°C, po czym odwadnia, podnosząc temperaturę do 130°C, a następnie wprowadza 40 kg ziemi okrzemkowej o powierzchni właściwej 203 m²/g. Dalsze odwodnienie miesza-

niny reakcyjnej prowadzi się w temperaturze 140°C, przy równoczesnym przedmuchu gazem obojętnym, a następnie filtruje na prasie filtracyjnej.

Uzyskany roztwór sulfonianu ołowiu posiada

lepkość kinematyczną $80,6 \times 10^{-6}$ m²/s w temperaturze 100°C, temperaturę krzepnięcia +5°C, zawiera 11,8% ołowiu oraz 0,015% stałych ciał obcych.

Przykład VI. Do reaktora wprowadza się 16,6 kg chlorku żelazowego oraz 50 kg wody. Po rozpuszczeniu soli, dodaje się 40,8 kg 25% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego, miesza się w ciągu pół godziny, utrzymując temperaturę 35°C i wprowadza 150 kg kwasu alkilobenzenosulfonowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 590, rozcieńczony 155 kg oleju mineralnego. Podwyższa się temperaturę do 85°C i miesza zawartość reaktora przez 3 godziny, po czym grzeje przy równoczesnym dmuchaniu azotem do temperatury 130°C i dodaje 9 kg ziemi okrzemkowej o powierzchni właściwej 190 m²/g. Odwodnienie prowadzi się w temperaturze 150°C do zawartości wody w produkcie poniżej 0,15%, a następnie filtruje.

Wytworzony roztwór olejowy sulfonianu żelaza posiada lepkość kinematyczną $51,6 \times 10^{-6}$ m²/s w temperaturze 100°C, temperaturę krzepnięcia -4°C, zawiera 1,6% żelaza oraz 0,023% stałych ciał obcych.

Przykład VII. Do reaktora wprowadza się 6,6 kg siarczanu glinowego oraz 20 kg wody. Rozpuszczanie prowadzi się w temperaturze 30°C przy intensywnym mieszaniu, po czym dodaje 8 kg 25% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego. Dalsze mieszanie prowadzi się w ciągu pół godziny, utrzymując temperaturę 30°C, a następnie wprowadza 61,5 kg kwasu naftosulfonowego, o średnim ciężarze cząsteczkowym 467 zawierającego 40,1% substancji czynnej. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w ciągu 4 godzin do temperatury 100°C, a następnie odparowuje wodę, ogrzewając przy równoczesnym dmuchaniu azotem. W temperaturze 120°C dodaje się 2,5 kg ziemi okrzemkowej o pow. właściwej 243 m²/g i dalej

odparowuje wodę ogrzewając zawartość reaktora do temperatury 135°C. Po odwodnieniu produkt filtruje się przez prasę filtracyjną.

Wytworzony roztwór sulfonianu glinu posiada lepkość kinematyczną $49,6 \times 10^{-6}$ m²/s w temperaturze 100°C, temperaturę krzepnięcia +1°C, zawiera 0,6% glinu oraz 0,029% stałych ciał obcych.

Przykład VIII. Do reaktora wprowadza się 18 kg pięciowodnego siarczanu chromowego oraz 50 kg wody. Do wytworzonego roztworu, w temperaturze 30°C, dodaje przy intensywnym mieszaniu 10,3 kg 40% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego. Mieszanie kontynuuje się przez pół godziny utrzymując temperaturę 40°C, a następnie dodaje: 52 kg oleju mineralnego o lepkości kinematycznej $5,7 \times 10^{-6}$ m²/s w 100°C, 50 kg kwasu alkilobenzenosulfonowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 480°C i 0,3 kg oleju metylopolisiloksanowego o lepkości 300×10^{-3} Pa·s w 20°C. Mieszaninę ogrzewa się w ciągu 4 godzin do temperatury 100°C, a następnie rozpoczyna przedmuchiwanie azotem i grzeje dalej do temp. 130°C, po czym wprowadza się 6,5 kg ziemi okrzemkowej o powierzchni właściwej 203 m²/g. Dalsze odwodnienie, prowadzi się w temperaturze 135°C przy ciągłym przedmuchiwaniu azotem, a następnie filtruje.

Wytworzony roztwór sulfonianu chromu posiada lepkość kinematyczną $53,4 \times 10^{-6}$ m²/s w temperaturze 100°C, temperaturę krzepnięcia 0°C, zawiera 1,7% chromu oraz 0,039% stałych ciał obcych.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania olejorozpuszczalnych alkiloarylosulfonianów lub naftosulfonianów metali grup układu okresowego Ib, Iib, III, IV, V, VI, VIIb i VIII w reakcji kwasów sulfonowych z wodorotlenkami tych metali, znamienny tym, że do zawiesiny wodnej wodorotlenku metalu, wytworzonej w reakcji, w roztworze wodnym, soli metalu, korzystnie siarczanów lub chlorków, z wodorotlenkami metali alkalicznych w temperaturze poniżej 100°C, korzystnie 20 do 50°C, bezpośrednio po jej wytworzeniu wprowadza się przy intensywnym mieszaniu kwas alkiloarylosulfonowy lub naftosulfonowy o ciężarze cząsteczkowym powyżej 300, korzystnie rozcieńczony olejem oraz do 0,1% wagowych oleju metylopolisiloksanowego lub metylofenylopolisiloksanowego i prowadzi neutralizację w temperaturze 20 do 100°C, następnie odparowuje wodę do zawartości poniżej 1% korzystnie poniżej 0,3% wprowadzając w trakcie odparowania wody hydrofilny adsorbent o powierzchni właściwej powyżej 10 m²/g, korzystnie 100 do 250 m²/g według metody BET, po czym filtruje.