

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 142 986

**Patent dodatkowy
do patentu _____**

Zgłoszono: 84 12 18 (P. 251053)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 86 07 01

Opis patentowy opublikowano: 88 10 31

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Pracowni Patentowej w Warszawie

**Int. Cl.⁴ C10M 135/10
C07C 143/36**

Twórcy wynalazku: Franciszek Steinmiec, Jan Moskała, Robert Bachłaj,
Andrzej Cebulski, Zbigniew Mrowiec

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

SPOSÓB WYTWARZANIA KWASÓW NAFTASULFONOWYCH I ICH SOLI

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwasów naftosulfonowych i ich soli przeznaczonych do produkcji olejów smarowych oraz emulsji olejowo-wodnych.

Znany jest sposób produkcji kwasów naftosulfonowych i ich soli na drodze sulfonowania olejów naftowych oleum lub gazowym trójtlenkiem siarki, oczyszczenia kwasów naftosulfonowych i ich neutralizacji. W procesie sulfonowania oleju naftowego uzyskuje się skomplikowaną mieszaninę produktów sulfonowania rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych w oleju, którą poddaje się oczyszczaniu wydzielając rozpuszczalne w oleju kwasy naftosulfonowe.

W opisach patentowych PRL 51 744 i 52 228 poddano sposób wytwarzania kwasów naftosulfonowych i ich soli poprzez sulfonowanie lekkiego ekstraktu aromatycznego (rafinatu II) uzyskiwanego w procesie rafinacji furfuolem olejów naftowych.

Typowy - według powyższych opisów patentowych - sposób polega na wstępnej rafinacji ekstraktu aromatycznego stężonym kwasem siarkowym i następnie sulfonowaniu oleum w roztworze w odaromatyzowanej benzynie lekkiej. Po zakończeniu sulfonowania wprowadza się wodę i oddziela roztwór benzynowy kwasów naftosulfonowych od kwasu siarkowego i nierozpuszczalnych w benzynie produktów sulfonowania. Roztwór benzynowy kwasów naftosulfonowych neutralizuje się wodorotlenkiem metalu a następnie odpędza benzynę.

W opisie patentowym PRL nr 96 855 przedstawiono sposób wytwarzania kwasów naftosulfonowych jako produktu ubocznego w procesie wytwarzania olejów białych, poprzez wielostopniowe sulfonowanie rafinowanych olejów naftowych gazowym trójtlenkiem siarki. Uzyskany produkt sulfonowania poddaje się, bez uprzedniego wydzielenia odpadowych, nierozpuszczalnych w oleju kwasów sulfonowych, ekstrakcji roztworem wodno-alkoholowym. Kwasy naftosulfonowe wydziela się z roztworu wodno-alkoholowego poprzez ekstrakcję benzyną i następnie odpędzenie rozpuszczalnika.

Metody powyższe wymagają stosowania skomplikowanych sposobów oczyszczania i wydzielania kwasów naftosulfonowych oraz stwarzają trudności w utylizacji odpadowych, nierozpuszczalnych w oleju kwasów sulfonowych.

Istotą wynalazku jest sposób bezodpadowego wytwarzania kwasów naftosulfonowych i ich soli, poprzez sulfonowanie gazowym trójtlenkiem siarki, rafinowanego selektywnym rozpuszczalnikiem i odparafinowanego oleju naftowego o odpowiednim składzie węglowodorowym i następną neutralizacją.

Sposób według wynalazku polega na sulfonowaniu rafinatu olejowego uzyskanego poprzez rafinację furfurolem przy stosunku furfurol-olej 2,6-3,8:1 w temperaturze 60-130°C, odparafinowanie rozpuszczalnikowe w temperaturze poniżej -18°C korzystnie rafinację wodorem, destylatu próżniowego o zakresie temperatur wrzenia frakcji 5-95% masowych 350-530°C z rozdestylowania parafinowej ropy naftowej, o lepkości kinetycznej w temperaturze 50°C 15-28 mm²/s, zawartości węglowodorów aromatycznych 14-29% masowych, w tym monocyklicznych powyżej 12, korzystnie powyżej 16% masowych, dwucyklicznych poniżej 6, korzystnie poniżej 3% masowych, trójcyklicznych poniżej 3, korzystnie poniżej 1% masowych oznaczonych metodą spektrometrii w nadfiolecie oraz średniej masie cząsteczkowej 330-430, korzystnie 360-400, gazem kontaktowym, zawierającym 4-8% masowych trójtlenku siarki w temperaturze 30-80°C, do uzyskania liczby kwasowej 15-60 mg KOH/g i następnie neutralizacji.

W sposobie według wynalazku uzyskuje się roztwór olejowy kwasów naftosulfonowych, nie zawierający nierozpuszczalnych w oleju kwasów sulfonowych, stanowiących odpad trudny do utylizacji. Sposób ten charakteryzuje się dużą prostotą wykonania, nie wymaga stosowania skomplikowanych procesów oczyszczania.

Wytworzony kwas naftosulfonowy może być bezpośrednio stosowany do wytwarzania soli poprzez neutralizację wodorotlenkami metali, tlenkami metali, węglanami metali, aminami lub amoniakiem.

P r z y k ł a d I. Poddano procesowi sulfonowania gazowym SO₃ olej naftowy, uzyskany z destylatu próżniowego o zakresie temperatur wrzenia frakcji 5-95% masowych 405-497°C z rozdestylowania parafinowej ropy naftowej, poddanego rafinacji furfurolem przy stosunku furfurol-olej 2,9:1 w temperaturze góra kolumny 105°C, dół kolumny 70°C, odparafinowaniu w mieszaninie rozpuszczalników dwuchloroetan-chlorek metylenu przy stosunku rozpuszczalnik-olej 6:1 masowych, w temperaturze -24°C, rafinacji wodorem w temperaturze 276°C, przy ciśnieniu 2,7 MPa wobec katalizatora siarczowego Co-Mo-De osadzonego na Al₂O₃, o lepkości kinetycznej w temperaturze 50°C 19,2 mm²/wskaźniku lepkości 107, temperaturze krzepnięcia -19°C, zawierający 21,0% masowych węglowodorów aromatycznych, w tym jednopierścieniowych 18,6% masowych, dwupierścieniowych 1,9% masowych i trójpierścieniowych 0,5% masowych oznaczonych metodą spektrofotometrii w nadfiolecie, średniej masie cząsteczkowej 381. Proces sulfonowania prowadzono metodą ciągłą w kaskadzie czterech sulfonatorów w temperaturze: sulfonator pierwszy 39°C, drugi 46°C, trzeci 55°C i czwarty 59°C. Do sulfonatorów podawano olej w ilości 3,2 Mg/godz. oraz gaz sulfonujący w ilości 440 Nm³/godz., uzyskany przez utlenienie dwutlenku siarki mieszaniną tlenu i azotu na katalizatorze wanadowym, zawierający 5,7% masowych trójtlenku siarki. Uzyskano kwas naftosulfonowy o liczbie kwasowej 26,7 mg KOH/g, nie zawierający nierozpuszczalnych w n-heksanie kwasów sulfonowych.

P r z y k ł a d II. Poddano procesowi sulfonowania gazowym SO₃ olej naftowy, uzyskany z destylatu próżniowego o zakresie temperatur wrzenia frakcji 5-95% masowych, 381-475 z rozdestylowania parafinowej ropy naftowej, poddanego rafinacji furfurolem przy stosunku furfurol-olej 3,3:1 w temperaturze góra kolumny 113°C, dół kolumny 78°C, odparafinowanie w mieszaninie rozpuszczalników dwuchloroetan-chlorek metylenu przy stosunku rozpuszczalnik-olej 6:1, w temperaturze -22°C, rafinacji wodorem w temperaturze 284°C, przy ciśnieniu 2,6 MPa wobec katalizatora siarczowego Co-Mo-Fe osadzonego na Al₂O₃, o lepkości kinetycznej w temperaturze 50°C 17,8 mm²/s, wskaźniku lepkości 110, temperaturze krzepnięcia -17°C, zawierający 18,9% masowych węglowodorów aromatycznych, w tym jednopierścieniowych 17,2% masowych, dwu-

pierścieniowych 1,4% masowych i trójpierścieniowych 0,3% masowych oznaczonych metodą spektrofotometrii w nadfiolecie, średniej masie cząsteczkowej 376. Proces sulfonowania prowadzono metodą ciągłą w kaskadzie czterech sulfonatorów o temperaturze: sulfonator pierwszy 42°C, drugi 47°C, trzeci 53°C i czwarty 62°C. Do sulfonatora poddawano olej w ilości 2,8 Mg/godz. oraz gaz sulfonujący w ilości 460 Nm³/godz., uzyskany przez utlenienie dwutlenku siarki mieszaniną tlenu i azotu na katalizatorze wanadowym, zawierający 6,1% masowych trójtlenku siarki. Uzyskany kwas naftosulfonowy o liczbie kwasowej 36,2 mg KOH/g, nie zawierający nierozpuszczalnych w n-heksanie kwasów sulfonowych, neutralizowano w sposób ciągły roztworem wodnym wodorotlenku sodu. Uzyskano roztwór olejowy naftosulfonianu sodu zawierający 18,7% masowych, naftosulfonianu sodu, charakteryzujący się dobrymi własnościami emulgującymi oraz zdolnością ochrony stali przed korozją.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób wytwarzania kwasów naftosulfonowych i ich soli przez sulfonację oleju naftowego gazowym trójtlenkiem siarki i neutralizację, z n a m i e n n y t y m, że rafinat olejowy uzyskany poprzez rafinację furfuolem przy stosunku furfurol-olej 2,6-3,8:1 w temperaturze 60-130°C, odparafinowanie rozpuszczalnikowe, w temperaturze poniżej -18°C, korzystnie rafinację wodorem, destylatu próżniowego o zakresie temperatur wrzenia frakcji 5-95% masowych, 350-530°C, z rozdestylowania parafinowej ropy naftowej, o lepkości kinetycznej w temperaturze 50°C 15-28 mm²/s, zawartości węglowodorów aromatycznych 14-29% masowych w tym monocyklicznych powyżej 12% masowych, korzystnie powyżej 16% masowych, dwucyklicznych poniżej 6% masowych korzystnie poniżej 3% masowych, trójcyklicznych poniżej 3% masowych korzystnie poniżej 1% masowych, oznaczonych metodą spektrometrii w nadfiolecie oraz średniej masie cząsteczkowej 330-430, korzystnie 360-400, poddaje się sulfonowaniu w temperaturze 30-80°C, gazem kontaktowym zawierającym 4-8% masowych, trójtlenku siarki, do uzyskania liczby kwasowej 15-60 mg KOH/g, następnie neutralizacji.