



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

207 131

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 19 12 79
(21) PV 8989-79

(51) Int. Cl.³ C 10 M 1/38

(40) Zverejnené 15 09 80
(45) Vydané 01 11 83

(75)

Autor vynálezu KLUCHO PAVOL RNDr., MAŤAŠ MICHAL ing. DrSc., FOLTÁNOVÁ STELLA RNDr.,
SZUCS LADISLAV ing. a BARTEK ĽUDOVÍT ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy vysokotlakových prísad do mazacích olejov

Tento vynález sa týka spôsobu prípravy vysokotlakových prísad do mazacích olejov na báze sírených uhľovodíkov obsahujúcich dvojité väzby, a to ako sulfidizácie tak i odstraňovania genetických nečistôt z cieľového produktu.

Úprava reakčného produktu alkénov s elementárnou sírou je predmetom US pat. č. 3 673 090, francúzskeho patentu č. 2 365 629 a 2 213 336 a britského patentu č. 1 335 740. Podľa týchto vynálezov sa reakčný produkt alkénov s elementárnou sírou zbavuje nezreagovanej síry filtráciou, odstredovaním alebo extrahovaním pomocou roztoku NaHS. Takto izolované alkylsulfidy sú však vysokokorozívne na medi. Filtráciou, odstredovaním a extrahovaním pomocou NaHS sa dokonale neodstraňuje elementárna, respektívne labilne viazaná korozívna síra.

US patent č. 3 600 327 a britský patent č. 1 335 740 chránia prebytok alkénu pri jeho reakcii so sírou, sledujú cieľ úplného zreagovania elementárnej síry a prebytok alkénu oddestilovávajú za zníženého tlaku. Používajú tiež metodiku sĺrenia alkénov pri zvýšenom tlaku. Ani jeden z uvedených spôsobov prípravy alkylsulfidov neposkytuje nekorozívne produkty na medi podľa ASTM D-130. Ani posledné dva uvedené spôsoby neumožňujú odstrániť labilne viazanú korozívnu síru.

V súlade s týmto vynálezom bolo zistené, že organické sulfidy nevykazujúce korozívnosť na medi možno pripraviť jednak katalyzovaním sulfidačnej reakcie nenasýtených uhľovodíkov

287 131

elementárnou sírou a jednak odstraňovaním nezreagovanej síry a labilne viazanej korozívnej síry v sírnych zlúčeninách chemickou cestou a následným vypraním nežiadúcich zložiek z cieľového produktu vodou.

Ako východiskové suroviny sa použijú uhľovodíky obsahujúce 6 až 40, s výhodou 10 až 18 uhlíkových atómov v molekule a majúce aspoň jednu dvojitú väzbu v molekule. Môžu to byť napr. 1-alkény, oligoméry a kopolyméry alkénov C_2 až C_{10} , alkény s dvojitou väzbou štatisticky rozloženou po celej dĺžke uhľovodíkového reťazca, rozvetvené alebo rovnoreťazcové alebo ich ľubovoľné zmesi, dienové uhľovodíky s kumulovanými, konjugovanými alebo izolovanými dvojitými väzbami, cyklické uhľovodíky s dvojitou väzbou v kruhu alebo v bečnom alkylovom reťazci, alkylaromatické uhľovodíky s nenasýtenou väzbou v alkylovom reťazci, cyklicko-aromatické uhľovodíky s dvojitou väzbou v cyklickej časti molekuly, alkylindény, triény a cyklotriény. Pre reakciu sa môže použiť síra prášková, získaná Clausovým spôsobom, prírodná kusová alebo síra sublimovaná. Mólový pomer nenasýteného uhľovodíka k síre sa môže pohybovať v rozmedzí 1 : 0,5 až 1 : 6.

Ako tenzidy sa pri sulfidizácii nenasýtených uhľovodíkov používajú buď aniónaktívne alebo neionogenné povrchovoaktívne látky alebo ich ľubovoľné zmesi, napríklad alkylsulfonany, alkénsulfonany, alkylarylsulfonáty, alkylsulfamidacetáty, alkylsulfáty, sulfonany mastných kyselín, sulfatované mastné kyseliny, sulfojantarany alkalických kovov, alkyl-naftalénsulfonany, alkylindánsulfonany, etoxylované alkylfenoly a alkyl-naftoly, etoxylované mastné alkoholy a mastné kyseliny, kondenzačné produkty chloridov mastných kyselín s 5 a 6 uhlíkatými cukrami. Tenzidy sa aplikujú v množstvách maximálne 10 % hmotnostných počítané na reakčnú zmes nenasýtených uhľovodíkov so sírou.

Pri príprave sulfidických vysokotlakových prísad nekorozívnych na medi sa ako anorganická zásada používajú hydroxidy alkalických kovov o koncentrácii 10 % hmotnostných až 40 % hmotnostných a v množstve 5 až 50 % hmotnostných počítané na reakčný produkt síry a alkénu.

Sulfidačná reakcia nenasýtených uhľovodíkov prebieha bez katalyzátorov relatívne dlho, až 50 hodín. Možno ju katalyzovať anorganickými zásadami, ako sú hydroxidy alkalických kovov, alifatickými amínami, s výhodou sekundárnymi alebo terciárnymi, napríklad dibutylamínom, dioktylamínom a trietylaminom, alkanolamínami, s výhodou sekundárnymi a terciárnymi alkanolamínmi, napríklad dietanolamínom, trietanolamínom, s cyklickými amínami, napríklad dicyklohexylaminom, fenyl- — naftylaminom, dusíkatými cyklickými bázami, napríklad pyridínom a jeho alkylderivátmi, chinolínom a izochinolínom a ich alkylderivátmi, heterocyklickými zlúčeninami obsahujúcimi síru a dusík v päťčlennom kruhu, typickými urýchľovačmi vulkanizácie kaučukov ako je cyklohexylbenzotiazylsulfenamid, difenylguanidín, tetrametyl- alebo tetraetyltiuramdisulfid. Katalyzátory sa používajú v množstve maximálne 5 % hmotnostných počítané na reakčnú zmes.

Ako promótory pri odstraňovaní nezreagovanej síry a látok obsahujúcich labilne viazanú korozívnu síru sa používajú alkoholy obsahujúce 1 až 3 uhlíkové atómy v molekule a ich ľubovoľné zmesi v koncentráciách 96 % hmotnostných až 40 % hmotnostných počítané

né na ich vodný roztok.

V súlade s týmto vynálezom sa nenasýtené uhľovodíky privedú do kontaktu s elementárnou sírou v mólovom pomere uhľovodíka k síre 1 : 0,5 až 1 : 6. Sulfidizácia nenasýtených uhľovodíkov sa deje pri teplote nad bodom topenia elementárnej síry, a to pri 120 °C až pri 250 °C. Tlak v reakčnej zóne môže kolísať od 95 kPa do 3 MPa. Sulfidizáciu nenasýtených uhľovodíkov je možné urýchľovať vyššie uvedenými katalyzátormi. V závislosti od mólového pomeru nenasýteného uhľovodíka k síre, od reakčnej teploty a tlaku a v závislosti od toho, či je prítomný katalyzátor a akého typu, sa čas sulfidizácie nenasýtených uhľovodíkov pohybuje od 2 do 50 hodín.

Po zreagovaní nenasýteného uhľovodíka so sírou sa na reakčnú zmes pôsobí anorganickou zásadou, niektorým z hydroxidov alkalických kovov o koncentrácii 5 až 45 % hmotnostných. Množstvo anorganickej zásady uvedenej koncentrácie sa môže pohybovať od 5 % hmotnostných do 50 % hmotnostných počítané na reakčnú zmes.

Anorganická zásada sa nechá pôsobiť na reakčnú zmes pri teplote 50 °C až 150 °C po dobu 0,5 až 5 hodín.

Účinok anorganickej zásady možno promótovať jednotlivými alkoholmi obsahujúcimi 1 až 3 uhlíkové atómy v molekule alebo ich ľubovoľnými zmesami. Jednotlivé alkoholy alebo ich zmesi prejavujú výrazný promočný účinok ak sa aplikujú v koncentrácii 96 % hmotnostných až 40 % hmotnostných počítané na ich vodný roztok.

Tenzidy sa v procese sulfidizácie nenasýtených uhľovodíkov môžu aplikovať buď v celom procese alebo len v uzle odstraňovania genetických nečistôt. V prípade aplikácie v celom sulfidačnom procese urýchľujú reakciu znížením medzipovrchového napätia na rozhraní kvapalín síra - nenasýtený uhľovodík a svojou povrchovou aktivitou urýchľujú a prehlbujú proces odstraňovania genetických nečistôt, hlavne anorganických látok, z cieľového produktu. Tenzidy možno aplikovať tiež len v procese odstraňovania genetických nečistôt, a to buď samotné alebo v kombinácii s jednotlivými alkoholmi alebo ich zmesami.

Pri odstraňovaní genetických nečistôt z cieľového produktu je v súlade s týmto vynálezom nutná prítomnosť anorganických zásad.

V prípade, že sa tenzid aplikuje ako v sulfidačnom procese, tak aj pri odstraňovaní genetických nečistôt, môže jeho množstvo činiť maximálne 15 % hmotnostných počítané na reakčnú zmes nenasýteného uhľovodíka s elementárnou sírou. Ak sa tenzid aplikuje len v uzle odstraňovania genetických nečistôt, môže jeho množstvo činiť maximálne 2 % hmotnostné počítané na vodný roztok.

Za účelom zníženia viskozity a tým urýchlenia rozsadzovania vodnej a uhľovodíkovej vrstvy sa reakčná zmes pred odstraňovaním genetických nečistôt zriedi uhľovodíkom obsahujúcim 5 až 12 uhlíkových atómov v molekule. Ako zriedovadlo sa môžu použiť buď individuálne uhľovodíky alebo ich ľubovoľná zmes.

Odstraňovanie genetických nečistôt a korozívnych látok z cieľového produktu sa môže diať v rozmedzí teplôt 30 °C až 200 °C sedimentáciou alebo odstredovaním.

207 131

Zvyšky genetických nečistôt a korozívnych látok sa z uhľovodíkového roztoku cieľového produktu odstraňujú jeho práním vodou pri teplote 30 °C až 200 °C do neprítomnosti nečistôt v pracích vodách.

Sulfidizačná reakcia a odstraňovanie genetických nečistôt z cieľového produktu sa môžu diať pod vzdušnou atmosférou, s výhodou však pod inertnou atmosférou, pod atmosférou dusíka, vzácneho plynu, zmesi vzácnych plynov, zmesi jednotlivých vzácnych plynov s dusíkom alebo zmesi pozostávajúcej z dusíka a zmesi vzácnych plynov.

Uhľovodíkové rozpúšťadlo sa z cieľového produktu oddestiluje, napríklad v atmosféricko-vákuovej jedno-, dvoj- alebo trojstupňovej odparke pri teplote maximálne 170 °C.

Výhodou spôsobu prípravy vysokotlakových prísad podľa tohoto vynálezu je úplná konverzia nenasýtených uhľovodíkov na sulfidy a polysulfidy pri relatívne krátkom čase, čo umožňuje kontinualizáciu procesu, získanie nekorozívneho produktu vhodného pre aplikáciu ako vysokotlaková prísada alebo ako komponenta sústavy vysokotlakových prísad stabilných pri teplotách v oblasti 160 °C. Je ju možné syntetizovať z pomerne jednoduchých dostupných uhľovodíkových surovín.

Pre ilustráciu sú uvedené príklady, ktoré však neobmedzujú predmet tohoto vynálezu.

Príklad 1

Jeden mól normálnych alkénov obsahujúcich 10 až 13 uhlíkových atómov v molekule a obsahujúcich dvojitú väzbu štatisticky rozdelenú po dĺžke uhlíkového reťazca sa priviedol do styku s 2 mólami práškovitej síry pri 150 °C počas 20 hodín za intenzívneho miešania pod atmosférou dusíka.

Po 20 hodinách obsahoval produkt reakcie 28,1 % hmotnostných síry a vykazoval podľa ASTM D-130 stupeň 4 korozívnosti na medi.

Reakčný produkt sa potom priviedol za intenzívneho miešania do kontaktu s vodným roztokom lúhu sodného majúceho koncentráciu 20 % hmotnostných v množstve 15 % hmotnostných počítané na hmotnosť reakčnej zmesi.

Vodný roztok sa nechal pôsobiť na produkt sulfidizácie alkénov pri teplote 120 °C po dobu 2 hodín. Zmes sa ochladila na 50 °C a zriedila sa benzénom v hmotnostnom pomere 1 : 1.

Zmes sa nechala stáť v klude až do vytvorenia ostrého rozhrania medzi uhľovodíkovou a vodnou vrstvou. Vodná vrstva sa odpustila a uhľovodíková vrstva sa preprala vodou ohriatou na 50 °C do neprítomnosti anorganických látok. Po oddestilovaní benzénu z uhľovodíkovej vrstvy sa získal produkt, ktorý obsahoval 21,7 % hmotnostných síry a podľa ASTM D-130 vykazoval tretí stupeň korozívnosti na medi.

Príklad 2

Postup bol rovnaký ako v príklade 1 s tým rozdielom, že reakčná zmes alkénov so sírou sa pri teplote 50 °C priviedie do kontaktu počas 2 hodín s vodno-etanickým roztokom lúhu

sodného o koncentrácii etanolu 80 % hmotnostných a lúhu 10 % hmotnostných. Vodno-etanolického roztoku lúhu sodného sa použilo v množstve 15% hmotnostných počítané na hmotnosť východiskovej reakčnej zmesi. Uhlíková vrstva sa ďalej spracovala rovnakým spôsobom ako v príklade 1. Získaný produkt obsahoval 21,8 % hmotnostných síry a jeho 10%-ný roztok v ropnom oleji SAE-90 vykazoval podľa ASTM D-130 stupeň 1 korozívnosti na medi. Na štvorgulkovom prístroji sa dosiahla hodnota 260/270 kp.

Príklad 3

Postup bol rovnaký ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa na reakčnú zmes alkénov so sírou pripravenú v atmosfére argónu pôsobilo pri 80 °C vodným roztokom KOH o koncentrácii 20 % hmotnostných a v množstve 20 % hmotnostných počítané na hmotnosť reakčnej zmesi a neionogenným tenzidom pripraveným kondenzáciou 1 mólu nonylfenolu s 20 mólami etylénoxidu. Tenzid sa pridal v množstve 1 % hmotnostné počítané na reakčnú zmes. Uhlíková vrstva sa ďalej spracovala rovnakým spôsobom ako v príklade 1. Získaný produkt obsahoval 21,3 % hmotnostných síry. Olejový roztok obsahujúci 10 % hmotnostných alkylsulfidov vykazoval podľa ASTM D-130 stupeň 1 korozívnosti na medi a 4-GP hodnotu 260/270 kp.

Príklad 4

Jeden mól normálnych alkénov obsahujúcich 10 až 13 uhlíkových atómov v molekule a obsahujúcich dvojitú väzbu štatisticky rozdelenú po dĺžke uhlíkového reťazca sa priviedol do styku s 2 molmi práškovitej síry a 0,5 % hmotnostného LiOH počítané na hmotnosť reakčného produktu pri 150 °C počas 5 hodín za intenzívneho miešania pod atmosférou dusíka.

Po 5 hodinách obsahoval produkt reakcie 29,2 % hmotnostných síry a vykazoval podľa ASTM D-130 stupeň 4 korozívnosti na medi.

Reakčný produkt sa potom priviedol za intenzívneho miešania do kontaktu s vodným roztokom lúhu sodného majúceho koncentraciu 20 % hmotnostných v množstve 15 % hmotnostných počítané na hmotnosť reakčnej zmesi a 0,75 % hmotnostných alkylarylsulfonanu počítané na hmotnosť reakčnej zmesi pri teplote 90 °C počas 2 hodín. Zmes sa po reakcii ochladila na 50 °C a zriedila sa cyklohexánom v hmotnostnom pomere 1 : 1 a nechala sa stáť v klude až do vytvorenia ostrého rozhrania medzi uhlíkovou a vodnou vrstvou. Vodná vrstva sa odpustila a uhlíková vrstva sa preprala 40 °C teplou vodou do neprítomnosti anorganických látok. Po oddestilovaní cyklohexánu z uhlíkovej vrstvy sa získal produkt, ktorý obsahoval 20,5 % hmotnostného síry a podľa ASTM D-130 vykazoval stupeň 1 korozívnosti na medi a 4-GP hodnotu v 10%-nej koncentrácii v ropnom oleji SAE-90 260/270 kp.

Príklad 5

Postup bol rovnaký ako v príklade 4 s tým rozdielom, že sa namiesto LiOH ako katalyzátora pri reakcii sulfidizácie normálnych alkénov obsahujúcich 10 až 13 uhlíkových

207 131

atómov v molekule práškovitou sírou použil n-dibutylamín v množstve 1 % hmotnostné na hmotnosť reakčných zložiek.

Po 5 hodinách obsahoval produkt 28,2 % hmotnostných síry a vykazoval podľa ASTM D-130 stupeň 4 korozívnosti na medi.

Reakčný produkt sa izoloval rovnako ako v príklade 4 a získaný produkt obsahoval 21,2 % hmotnostných síry a podľa ASTM D-130 vykazoval stupeň 1 korozívnosti na medi a 4-GP hodnotu v 5%-nej koncentrácii v ropnom oleji SAE-90 250/260 kp.

Príklad 6

Jeden mól dodecylstyrénu sa priviedol do styku s 2 mólmi práškovitej síry pri 160 °C v prítomnosti 1 % hmotnostného trietanolamínu počas 8 hodín za intenzívneho miešania pod inertnou atmosférou dusíka.

Po 8 hodinách obsahoval produkt reakcie 18,2 % hmotnostných síry a vykazoval podľa ASTM D-130 stupeň 4 korozívnosti na medi.

Reakčný produkt sa potom priviedol za intenzívneho miešania do kontaktu s vodno-etanolickým roztokom ľúhu sodného majúceho koncentráciu 10 % hmotnostných v množstve 15 % hmotnostných počítané na hmotnosť reakčnej zmesi.

Vodno-etanolický roztok ľúhu sa nechal pôsobiť na produkt sulfidizácie dodecylstyrénu pri teplote 80 °C počas 2 hodín. Zmes sa ochladila na 40 °C a zriedila benzénom v hmotnostnom pomere 1 : 1 a spracovala podľa postupu uvedeného v príklade 1.

Získaný produkt obsahoval 15,2 % hmotnostných síry a jeho 10%-ný roztok v ropnom oleji SAE-90 vykazoval 1 stupeň korozívnosti na medi podľa ASTM D-130 a 4-GP hodnotu 240/250 kp.

Príklad 7

Jeden mól cyklodekatriénu s 3 mólami práškovitej síry sa privedie do styku za intenzívneho miešania pri teplote 140 °C až 150 °C pod atmosférou dusíka.

Po 12 hodinách obsahoval produkt 35,6 % hmotnostných síry a jeho 5%-ný roztok v ropnom oleji SAE-90 vykazoval korozívnosť na medi podľa ASTM D-130 stupeň 4.

Z reakčného produktu sa potom odstránila nezreagovaná a labilne viazaná korozívna síra postupom podľa príkladu 2. Získaný produkt obsahoval 28,4 % hmotnostných síry a jeho 5%-ný olejový roztok v ropnom oleji SAE-90 vykázal korozívnosť na medi podľa ASTM D-130 stupeň 1 a 4-GP hodnotu 270/280 kp.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob prípravy vysokotlakových prísad do mazacích olejov vyznačujúci sa tým, že sa nasýtené uhľovodíky obsahujúce 6 až 40, s výhodou 10 až 18 uhlíkových atómov v molekule privedú do kontaktu s elementárnou sírou v mólovom pomere 1 : 0,5 až 1 : 6 pri 120 °C až 250 °C, pri tlaku 95 kPa až 3 MPa, po dobu 2 až 50 hodín v prítomnosti maximálne 5 % hmotnostných katalyzátora a maximálne 15 % hmotnostných tenzidu, oboje počítané na reakčnú zmes a/alebo alkoholov obsahujúcich 1 až 3 uhlíkové atómy alebo ich zmesi a napokon sa vzniklá zmes privedie do styku s vodným roztokom anorganickej zásady majúcej koncentráciu 10 % hmotnostných až 45 % hmotnostných v množstve 5 % až 50 % hmotnostných počítané na reakčnú zmes pri teplote 50 °C až 120 °C po dobu 0,5 až 5 hodín a vodný roztok sa oddelí od sulfidov a že sa napokon reakčný produkt preperie vodou do neprítomnosti genetických nečistôt v pracovnej vode.

2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že jednotlivé alkoholy obsahujú 1 až 3 uhlíkové atómy v molekule alebo ich ľubovoľné zmesi, pričom sa koncentrácia jednotlivého alkoholu alebo ľubovoľnej zmesi alkoholov pohybuje v rozmedzí 40 % až 96 % hmotnostných počítané na ich vodný roztok.

3. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že sa reakčná zmes zriedi pred oddelením vodného roztoku uhľovodíkovým rozpúšťadlom obsahujúcim 5 až 12 uhlíkových atómov v molekule v objemovom pomere 1 : 0,5 až 1 : 5 a potom sa uhľovodíkový roztok preperie vodou do neprítomnosti genetických nečistôt v pracovnej vode a organické rozpúšťadlo sa oddestiluje.

4. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že sa reagujúce látky a pracie činidlo privedú do styku pod atmosférou inertného plynu.

5. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že sa sulfidačná reakcia katalyzuje buď hydroxidmi alkalických kovov alebo alifatickými amínami alebo alkánoamínami alebo cyklickými amínami alebo dusíkatými cyklickými bázami alebo heterocyklickými zlúčeninami obsahujúcimi síru a dusík v päťčlennom kruhu ako je cyklohexylbenzotiazylsulfonamid, difenylguanidín, tetrametal- alebo tetraetyltiuramdisulfid alebo ľubovoľnými zmesami uvedených katalyzátorov.

6. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že sulfidačná reakcia prebieha v prítomnosti aniónaktívneho alebo neiónogenného tenzidu, ľubovoľnej zmesi aniónaktívnych tenzidov, ľubovoľnej zmesi neiónogenných tenzidov alebo ľubovoľnej zmesi aniónaktívnych a neiónogenných tenzidov.