



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 09.09.77 (P. 200775)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 09.04.79

Opis patentowy opublikowano: 15.07.1981

Int. Cl.² C10M 1/48

Twórcy wynalazku: Włodzimierz Montewski, Lidia Burczyk, Kazimierz Chłobowski, Bogusław Szczerski, Jacek Wicher, Zbigniew Balić, Edward Mróz, Tadeusz Szurek, Helena Duda, Czesław Zięba, Andrzej Kiełtyka

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

Sposób wytwarzania detergentów metalicznych

1
Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania olejowych detergentów metalicznych z rezerwą alkaliczną, stosowanych do uszlachetnienia olejów smarowych silników wewnętrznego spalania. Sole metali ziem alkalicznych wielkocząsteczkowych kwasów tiofosfonowych są szeroko znane jako składniki pakietów dodatków stosowanych do olejów silnikowych. Szczególnie efektywne są sole zasadowe posiadające oprócz własności detergentyjno-dyspergujących zdolność zobojętniania substancji kwaśnych powstających w oleju lub przenikających do niego.

Metody wytwarzania soli wielkocząsteczkowych kwasów tiofosfonowych są różnicowane w zależności od rodzaju i składu ilościowego materiałów użytych do syntezy oraz parametrów technologicznych procesu. Prowadzą one do uzyskania produktów o różnych właściwościach użytkowych. Sam proces wytwarzania detergentów metalicznych w oparciu o kwasy tiofosfonowe może być realizowany w środowisku rozpuszczalnika lub bez z wydzieleniem etapu hydrolizy kwasu tiofosfonowego i jego oczyszczania lub w połączeniu z etapem odwadniania wodorotlenku metalu alkalicznego szczególnie w przypadku wytwarzania soli barowych.

Podział procesu na stadia, lub używanie różnych czynników pomocniczych w samym procesie wiąże się z chęcią uzyskania dobrego produktu, tj. o rezerwie alkalicznej powyżej 40 mg KOH/g w postaci koloidalnego węgla baru, jak i prowadzenia procesu w warunkach pozwalających na uzyskanie pełnej powtarzalności partii produkowanego produktu.

2
Opis patentowy Belgii nr 626428 opisuje otrzymywanie soli kwasów tiofosfonowych o zawartości 1,5% P i 8,69% Ba, stosowanych jako dodatek dyspergująco-detergentowy do olejów smarowych. Produkt ten otrzymuje się na drodze reakcji pięciosiarczku fosforu z mieszaniną węglowodorów zawierającą 40–90% poliolefin o ciężarze drobinowym 300–10000, hydrolizy utworzonego związku fosforo-siarkowego parą wodną w temperaturze 120–200°C, neutralizacji zhydrolizowanej mieszaniny za pomocą BaO lub CaO w obecności wody i ogrzewania pod chłodnicą zwrotną z alkoholem alifatycznym C₁₋₄ i końcowego oczyszczenia przez filtrację.

15 Według opisu patentowego RFN nr 1123479 wytwarza się dodatki do olejów smarowych, zawierające sole wielkocząsteczkowych kwasów tiofosfonowych w sposób zbliżony do procesu opisanego w patencie belgijskim nr 626428, stosując jednak oddzielenie nieorganicznych kwasów fosforowych zawartych w produkcie hydrolizy związku fosforo-siarkowego przez kontaktowanie mieszaniny ze stałym adsorbentem np. gliną „Attapulgu” i dopiero tak oczyszczony produkt poddaje się neutralizacji i wytwarzaniu rezerwy alkalicznej w reakcji z BaO, metanolem i wodą, przy czym końcowa filtracja poprzedzona jest dodatkiem kwasu mrówkowego.

25 Opis patentowy W. Brytanii nr 916738 przewiduje usprawnienie procesu wytwarzania soli metali ziem alkalicznych, pochodnej zhydrolizowanego produktu reakcji siarczku fosforu i węglowodorów o zwiększonej zasadowości przez wprowadzenie organicznych aldehydów i ketonów w skład mieszaniny reakcyjnej.

Inne metody otrzymywania dodatków detergentowych do olejów smarowych z kwasowych pochodnych węglowodorów zawierających siarkę opisują patenty firmy Esso Research and Engineering Company. W opisie patentowym W. Brytanii nr 921124 opisano proces otrzymywania dodatku do olejów smarowych i paliw, zawierającego koloidalną zawiesinę węglanu wapnia na drodze rozpuszczenia produktu reakcji siarczku fosforu i węglowodorów oraz alkilofenolu w obojętnym rozpuszczalniku olejowym, dodania do tego roztworu wodorotlenku metalu alkalicznego lub ziem alkalicznych w ilości mniejszej od potrzebnej do całkowitego zobojętnienia substancji kwasowych i fenolowych korzystniej w ilości mniejszej od wymaganej do zobojętnienia alkilofenolu i kontaktowanie mieszaniny w podwyższonych temperaturach z dwutlenkiem węgla w obecności wody, prowadząc w ten sposób do otrzymania koloidalnej zawiesiny CaCO_3 w roztworze olejowym. Związek fenolowy spełnia rolę czynnika ułatwiającego wprowadzenie rezerwy alkalicznej, natomiast produkt reakcji siarczku fosforu z węglowodorem działa jako stabilizator układu koloidalnego.

Według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3654152 dodatek detergentowo-inhibujący zawierający koloidalną dyspersję soli metalu alkalicznego lub ziem alkalicznych w roztworze olejowym alkilofenolu i kwasu tiofosfonowego, pochodzącego z reakcji poliolefin o ciężarze cząsteczkowym powyżej 300 z pięciosiarczkiem fosforu otrzymuje się przez traktowanie wodorotlenku metalu dwutlenkiem węgla w mieszaninie alkilofenolu i oleju oraz małej ilości kwasu tiofosfonowego.

Wodorotlenek dozowany jest w kilku partiach naprzemiennie z przepuszczeniem CO_2 , a w końcowej fazie dodaje się pozostałą ilość kwasu tiofosfonowego.

Jedną z uciążliwych niedogodności wytwarzania detergentów metalicznych według opisanych patentów, szczególnie bez użycia rozpuszczalników jest pienienie mieszaniny reakcyjnej prowadzące w wielu przypadkach do wyrzucenia mieszaniny reakcyjnej z reaktora w czasie prowadzenia procesu wytwarzania.

Celem wynalazku było wyeliminowanie dotychczasowych niedogodności przez znalezienie bezpiecznego sposobu wytwarzania olejowych detergentów metalicznych z wysoką rezerwą alkaliczną i pokierowanie tak procesem syntezy poliizobutyleny niskodrobinowego z pięciosiarczkiem fosforu a następnie tej mieszaniny z wodorotlenkiem baru, alkilofenolem lub jego pochodnymi, olejami mineralnymi oraz CO_2 , by przebiegał on bez pienienia i prowadził do produktu o dobrych właściwościach detergentowych i dyspergujących.

Badając parametry technologiczne procesu wytwarzania detergentów metalicznych typu soli metali wysoko-
cząsteczkowych kwasów alkitiofosfonowych stwierdzono korzystny wpływ niektórych czynników na przebieg procesu.

Stosowanie uwodnionego ośmiowodnego wodorotlenku oraz dobór współzależności między temperaturą procesu, stosunkami molowymi reagentów, ilością i etapami wprowadzonego $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ oraz szybkością odprowadzenia nadmiarowej wody reakcyjnej umożliwia bezpieczne prowadzenie procesu. Równocześnie w wyniku optymalizacji tych parametrów procesu, przy odpowiedniej szybkości prowadzenia procesu wyeliminowano pienienie mieszaniny reakcyjnej.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że wprowadzenie w czasie syntezy detergentu barowego lub po jej zakończeniu bezwodnika alkenobursztynowego, imidu kwasu alkenobursztynowego lub dwuimidu kwasu alkenobursztynowego, które są pochodnymi polimerów izobutyleny o ciężarze cząsteczkowym 300–2000, właściwości dodatku
detergencyjno-dyspergującego są lepsze szczególnie ze względu na niższą zawartość popiołu siarczanowego wprowadzonego do oleju silnikowego.

Istota wynalazku polega na wykonaniu syntezy poliizobutyleny niskocząsteczkowego z pięciosiarczkiem fosforu ewentualnie z dodatkiem wolnej siarki, a następnie wprowadzeniu w warunkach procesu technologicznego bezpośrednio do produktu tej syntezy oleju mineralnego, nonylofenolu lub jego pochodnych, uwodnionego wodorotlenku barowego oraz gazowego dwutlenku węgla przeprowadzając jednocześnie hydrolizę wymienionego uprzednio fosforosiarkowego węglowodoru oraz zobojętnienie; karbonizację masy reakcyjnej oraz wprowadzenie z olejem mineralnym lub po zakończeniu procesu syntezy imidu kwasu alkenobursztynowego lub dwuimidu kwasu alkenobursztynowego lub bezwodnika alkenobursztynowego uzyskując mieszaninę fosfonianu barowego, fenolu barowego, soli barowych kwasu ortofosforowego i kwasu ortotiofosforowego, soli barowych kwasów fosforoorganicznych pochodnych kwasu alkenobursztynowego oraz węglanu barowego w postaci koloidalnej.

Mieszanina reakcyjna oczyszczana przez oddzielenie stałych substancji nieorganicznych stanowi dodatek dyspergująco-detergentowy do olejów smarów o bardzo wysokich wskaźnikach jakościowych.

Sposobem według wynalazku detergenty metaliczne zwłaszcza barowe wytwarza się przez reakcję poliizobutyleny o ciężarze drobinowym 700–2000 z pięciosiarczkiem fosforu ewentualnie z dodatkiem wolnej siarki, oleju mineralnego, ośmiowodnego wodorotlenku barowego alkilofenolu, lub jego pochodnych, dwutlenku węgla i pochodnych kwasu alkenobursztynowego. Stosunki molowe poliizobutyleny do pięciosiarczku fosforu i siarki w warunkach reakcji utrzymuje się w zakresie 1:(1,5–1,0):(0–1,5). Obecność wolnej siarki działa katalizująco na przebieg reakcji. Reakcję prowadzi się w zakresie temperatury 200–260°C w czasie 0,5–6 godz. odbierając ze środowiska wydzielający się siarkowodór, który kieruje się do utylizacji. Po zakończeniu reakcji wprowadza się do mieszaniny bezpośrednio, bez oddzielania produktów ubocznych olej mineralny selektywnie rafinowany o lepkości 6–8 cSt w temperaturze 100°C. Pod wpływem dodawanego oleju mineralnego temperatura masy zawartej w reaktorze obniża się do 110–130°C, a jednocześnie produkty reakcji zostają rozcieńczone.

Oprócz oleju mineralnego dodaje się pochodne kwasu alkenobursztynowego korzystnie bezwodnik alkenobursztynowy, imid lub dwuimid kwasu alkenobursztynowego, alkilofenol, korzystnie nonylofenol siarczek nonylofenolu w ilości powyżej 0,4 mola alkilofenolu lub pochodnej alkilofenolu na każdy mol dodawanego następnie czynnika alkalizującego.

Natomiast ilość doprowadzanego ośmiowodnego wodorotlenku barowego dobiera się tak molowo by w gotowym produkcie znajdował się wolny zdyspergowany trwale w mieszaninie węglan barowy w takiej ilości by rezerwa alkaliczna produktu wynosiła 40–140 mg KOH/g. Ośmiowodny wodorotlenek barowy wprowadza się do

środowiska reakcji dwustopniowo dodając w pierwszym etapie 50 części wagowych przewidzianej ilości i mieszając utrzymując temperaturę reakcji w zakresie 110–130°C. Do reaktora doprowadza się jednocześnie azot, który pozwala na odpędzenie wody ze środowiska reakcji. Po odpędzeniu wody wprowadza się do reaktora dwutlenek węgla w takiej ilości by na 1 mol wprowadzonego ośmiowodnego wodorotlenku barowego przypadało nie więcej niż 1 mol dwutlenku węgla. Całość ogrzewa się i utrzymuje w temperaturze 130–160°C i wprowadza drugą część $\text{Ba}(\text{OH}_2, 8\text{H}_2\text{O})$ miesza aż do dokładnego rozprowadzenia, po czym zawartość przedmuchiwa się ponownie azotem i przepuszcza ponownie dwutlenek węgla w ilości do 1 mola na każdy mol wprowadzonego ośmiowodnego wodorotlenku barowego. Zawartość reaktora miesza się i utrzymuje w czasie 2 godz., temperaturę 150–170°C jednocześnie przepuszczając azot.

Otrzymany produkt oczyszcza się przez filtrację prowadzoną w temperaturze 80–160°C, korzystnie 110–140°C pod ciśnieniem 0,5 do 10 atn, najlepiej 3–5 atn stosując znane pomoce filtracyjne.

Istota wprowadzania pochodnych kwasów alkilobursztynowych polega na synergetycznym współdziałaniu dodatków typu detergentów metalicznych (w wynalazku są to sole barowe kwasów alkitiofosforowych z rezerwą alkaliczną) z dyspergatorami bezpopiołowymi, w tym wypadku mono lub bi-bursztynimidami. W badaniach wykazano, że dyspergatory bezpopiołowe wprowadzać można w czasie reakcji wraz z olejem mineralnym lub po zakończeniu procesu.

W przypadku wprowadzania dyspergatora po filtracji musi on odpowiadać wymaganiom jakościowym, szczególnie parametrowi zawartości ciał stałych na poziomie nw. 0,1% wag.

Wytwarzanie fosfonianowego detergentu metalicznego przeprowadza się w reaktorze periodycznym, ciągłym lub kaskadzie reaktorów ciągłych.

Ten sposób otrzymywania detergentu fosfonianowego z rezerwą alkaliczną charakteryzuje się znacznym uproszczeniem procesu technologicznego pod względem aparaturowym i surowcowym w porównaniu z powszechnie stosowanymi metodami przewidującymi odrębne procesy hydrolizy i oczyszczenia produktu syntezy siarczku fosforu z węglowodorami, dodatnimi efektami ekonomicznymi wynikającymi ze zmniejszenia strat produktu pośredniego oraz zmniejszenia nakładu surowców na jednostkę produkcyjną między innymi dzięki wysokiemu sięgającemu 90% wykorzystaniu niezbędnej ilości uwodnionego wodorotlenku barowego, możliwością prowadzenia procesu zarówno systemem ciągłym jak i periodycznym oraz prowadzi do uzyskania produktu końcowego o bardzo wysokich wskaźnikach jakościowych.

Wysokie własności użytkowe kompozycji olejów silnikowych zawierających w swym składzie dodatki dyspergująco-detergentowe, będące przedmiotem wynalazku, przedstawiają wyniki badania oleju na silniku Petter AV-1 wg BN-65/0535-14. Wyniki badania oleju obejmują ocenę ogólną punktowanych elementów silnika oraz warunki akceptacji, jakie spełniać muszą wybrane elementy silnika. (Tabele I, II, III podają wyniki uzyskane w trakcie wymienionych badań).

Tabela I

Punktowane elementy silnika	Ocena max pkt
1. Stopień zapiecenia pierścieni	85
2. Zalakowanie płaszcza tłoka	30
3. Zalakowanie mostków międzypierścieniowych	10
4. Zanieczyszczenie rowków pierścieni uszczelniających	10
5. Stan górnego wieńca tłoka	5
6a. Zanieczyszczenie okienek pierścienia zgarniającego	10
Ocena ogólna z uwzgl. pkt. 6a	100
6b. Komponenty ogólne	10
Ocena ogólna z uwzgl. pkt. 6b	100

Tabela II

Punktowane elementy silnika	Ocena max. pkt	Warunki pełnej akceptacji (pkt)
1. Zalakowanie płaszcza tłoka	30	28,5
2. Zablockowanie mostków między pierścieniami	10	4,0
3. Zanieczyszczenie rowków pierścieni	10	5,0
4. Stopień zapiecenia pierścieni	35	35
5. Ogólna ocena osadów (pozycja 1+2+3+ +komponenty ogólne)	60	50,0

Wyniki badania olejów z pełnym komponentem dodatków typowych dla olejów klasy CB w tym dodatków dyspergująco-detergentowych będących przedmiotem wynalazku przedstawiono w tab. III.

Tabela III

Kompozycja olejowa	Ocena ogólna badania pkt	Warunki akceptacji pkt
Kompozycja olejowa z 2,1% detergentu wg przykł. I	95,37	56,07
Kompozycja olejowa z 2,1% detergentu wg przykł. II	90,85	52,35
Kompozycja olejowa z 2,1% detergentu wg przykł. II	95,22	55,90

Olej silnikowy, który w badaniu na silniku Petter AV-1 nie uzyska warunków akceptacji 50 pkt jest dyskwalifikowany.

Olej taki nie osiąga poziomu 90 pkt w ocenie ogólnej badania. Wysokiej jakości kompozycje olejowe z dodatkami uzyskują zazwyczaj ocenę ogólną powyżej 90 pkt na 100 pkt możliwych.

Przykład I. Do kolby reakcyjnej, zaopatrzonej w mieszadło kotwiczne, termometr, rurkę doprowadzającą, azot i chłodnicę powietrzną połączoną z płuczkami wprowadzono 700 g poliizobutyleny o średnim ciężarze cząsteczkowym 1200; skierowano strumień azotu nad powierzchnią masy reakcyjnej i podgrzewano do temperatury 50°C. Po osiągnięciu tej temperatury uruchomiono mieszadło dodano 21 g siarki i 118 g pięciosiarczku fosforu. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej podnoszono stopniowo do 220°C, w czasie 1,5 godziny. Wydzielający się siarkowodór pochłaniano w płuczkach wypełnionych 20% roztworem NaOH. W temperaturze +225°C utrzymywano masę reakcyjną przez 4 godziny.

Następnie do masy reakcyjnej wprowadzono 1830 g oleju mineralnego schładzając ją do temperatury 125±5°C oraz 285 g nonylofenolu i dozowano 480 g ośmiowodnego wodorotlenku barowego, przepuszczając jednocześnie 10 litrów azotu przez 1 godzinę. Następnie do mieszaniny reakcyjnej wprowadzono przez 2 godz. dwutlenek węgla z prędkością 17 l/godz. Z kolei podniesiono temperaturę masy reakcyjnej do 135–145°C, wyłączono przepływ dwutlenku węgla, zadozowano drugą porcję 480 g wodorotlenku barowego i powtórzono operację przedmuchu 10 l azotu przez 1 godzinę oraz wprowadzenia dwutlenku węgla przez 2 godziny z prędkością 17 l/godz. Po upływie tego czasu zamknięto dopływ dwutlenku węgla i podgrzano media reakcyjne do temperatury 160±5°C w łącznym czasie 2 godz., przepuszczając jednocześnie azot z prędkością 10 l/godz., a następnie poddano oczyszczeniu od odpadowych substancji nieorganicznych na drodze filtracji przez prasę filtracyjną w temp 140°C przy zastosowaniu ziemi okrzemkowej jako pomocy filtracyjnej.

Otrzymano 3,2 kg roztworu olejowego detergentu barowego z rezerwą alkaliczną 80 mg (KOH) g zawartości baru 10,2% wagowych o wartości popiołu siarczanowego 17% wag. Część detergentu barowego w ilości 1000g zmieszano z 180 g dyspergatora bezpopiołowego. Uzyskano produkt o rezerwie alkalicznej 70 mg KOH/g. Badanie na silniku Petter AV-1 oleju klasy CB z tak uzyskanym dodatkiem dało dobre rezultaty powyżej 95 punktów w ocenie ogólnej badania i powyżej 56 punktów dla warunków akceptacji.

Przykład II. Postępując zgodnie z metodą opisaną w przykładzie I, przeprowadzoną syntezę 615 g poliizobutyleny 1200 z 103 g pięciosiarczku fosforu i 18 g siarki a następnie do mieszaniny reakcyjnej dodano 1610 g oleju mineralnego i 1084 g siarczku nonylofenolu i w warunkach reakcji opisanej w przykładzie 1 dozowano 1750 g Ba(OH)₂·8H₂O w dwóch porcjach. Stosując przepuszczenie dwutlenku węgla w łącznym czasie 4 godz. z prędkością 31 l/godz.

Następnie produkt surowy oczyszczono na drodze filtracji utrzymując 3,5 kg roztworu olejowego detergentu barowego z rezerwą alkaliczną 141,8 mg KOH/g i zawartości baru 17,3% wagowych o wartości popiołu siarczanowego 30%. Wyniki charakteryzujące detergent barowy uzyskano na tym samym poziomie, gdy w miejsce siarczku nonylofenolu wprowadzono 1130 g aminomylofenolu tzn. rezerwę alkaliczną 110 mg KOH/g i zaw. Ba 14,0% wag.

Przykład III. Postępowano jak w przykładzie 1 z tym, że z olejem mineralnym wprowadzono 500 g bezwodnika alkenobursztynowego otrzymanego z polimeru izobutyleny o średnim ciężarze cząsteczkowym 623 i bezwodnika maleinowego.

Uzyskano detergent barowy o rezerwie alkalicznej 66 mg KOH/g i wartości popiołu siarczanowego 14% wag.

Podobnie użycie 500 g bursztynimidu otrzymanego z poliizobutyleny o średnim ciężarze cząsteczkowym 1200, bezwodnika maleinowego i czteroetylenopięciocaminy lub bibursztynimidu otrzymanego z tych samych surowców prowadzi do otrzymania detergentów barowych o rezerwie alkalicznej odpowiednio 65 mg KOH/g i 60 mg/KOH/g oraz popiołach siarczanowych 13,5 i 13,0% wagowych.

Przykład IV. Przykład niniejszy ilustruje pracochłonność i materiałochłonność powszechnie stosowanej dotychczas metody otrzymywania detergentu fosfonianowego przewidującej odrębne procesy hydrolizy i oczyszczenia produktu syntezy siarczku fosforu z węglowodarami w kierunku otrzymywania kwasu tiofosfonowego stanowiącego półprodukt dla procesu alkaliczacji w wytworzeniu rezerwy alkalicznej.

Postępując zgodnie z metodą opisaną w przykładzie I przeprowadzono reakcję 700 g poliizobutyleny o M_r 1200 ze 188 g P₂S₅ i 21 g siarki. Otrzymywany produkt syntezy umieszczono w kolbie zaopatrzonej w doprowadzenie pary wodnej i chłodnicę połączoną z płuczkami wypełnionymi 20% roztworem NaOH, podgrzano do 170°C i prowadzono hydrolizę produktu syntezy polimeru z pięciosiarczkiem fosforu przepływem strumienia pary wodnej przez 5 godzin do ustalenia się liczby kwasowej na poziomie 120–130 mg KOH/g. Po zakończeniu procesu hydrolizy zamknięto dopływ pary wodnej i do wnętrza kolby skierowano strumień azotu i przy zachowaniu temperatury 170°C wydmuchano z masy reakcyjnej skroploną podczas procesu hydrolizy wodę. Odwodniony produkt hydrolizy rozcieńczano olejem mineralnym w stosunku wagowym 1:1, wprowadzano do kolby zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną podgrzano do 60°C, dodano metanol w stosunku wagowym 4:3, dokładnie wymieszano i pozostawiono do rozdzielu faz na okres 30 min.

Następnie oddzielono przez dekantację fazę metanową do olejowej, którą poddano kolejnym dwóm ekstrakcjom metanolem w stosunku wagowym 2:1 otrzymując 1400 g pozbawionego nieorganicznych i organicznych kwasów fosforowych roztworu olejowego kwasu poliizobutylenotiofosfonowego o liczbie kwasowej 13–44 mg KOH/g.

Otrzymany kwas tiofosfonowy zastosowano w procesie wytwarzania detergentu fosfonianowego z rezerwą alkaliczną w warunkach metody opisanej w przykładzie I, przy użyciu 1400 g roztworu olejowego, kwasu tiofosfonowego 910 g oleju mineralnego, 475 g nonylofenolu, 1750 g ośmiowodnego wodorotlenku barowego oraz 124 l CO₂, uzyskując 3,0 kg detergentu barowego z rezerwą alkaliczną 116,5 mg KOH/g zawartości Ba 14,2% wag.

Przykład V. Dla porównania przeprowadzono proces otrzymywania fosfonianowego detergentu barowego przy użyciu tych samych namiarów surowców jak podanych w przykładzie 2, jednak prowadząc syntezę w znany dotychczas sposób. W pierwszej fazie procesu postępując zgodnie z metodą opisaną w przykładzie I przeprowadzono syntezę 615 g poliizobutyleny o śred-

nim ciężarze cząsteczkowym 1200 z 103 g pięciosiarczku fosforu i 18 g siarki, a następnie do masy reakcyjnej wprowadzono 1610 g oleju mineralnego i schładzając zawartość reaktora do temperatury 80–90°C wprowadzono 475 g nonylofenolu i 1750 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Następnie ogrzewano mieszaninę reakcyjną do temperatury 125–130°C, odparowując wodę krystalizacyjną i reakcyjną. W temperaturze 100–105°C następowało gwałtowne pienienie powodujące wyrzucanie mieszaniny reakcyjnej z reaktora, powtarzające się przy każdej próbie doprowadzenia większej ilości ciepła. W tych warunkach odparowanie wody, pozwalające na osiągnięcie temperatury 125–130°C trwało 7 godzin. W temp. 125–130°C przepuszczono dwutlenek węgla przez 4 godziny z prędkością 31 l/h, kończąc proces podgrzaniem masy reakcyjnej do temperatury 160°C przy przepływie azotu, a następnie poddano filtracji przy zastosowaniu pomocy filtracyjnej.

Szybkość filtracji była bardzo mała i dla otrzymania produktu o wymaganym stopniu czystości konieczne było powtórzenie operacji oczyszczania. Otrzymano 2,7 kg roztworu olejowego detergentu barowego z rezerwą alkaliczną 124,7 mg KOH/g i zawartości baru 15,2‰ wagowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania detergentów metalicznych, zwłaszcza barowych z pięciosiarczku fosforu, poliizobutyleny, związków baru oraz olejów mineralnych prowadzonych w podwyższonej temperaturze metodą periodyczną lub ciągłą, **znamienny tym**, że reakcję poliizobutyleny o ciężarze drobinowym 700–2000 i pięciosiarczku fosforu ewentualnie z dodatkiem wolnej siarki prowadzi się przy stosunku molowym poliizobutyleny do pięciosiarczku fosforu i siarki wynoszącym 1:(1,5–1,0)::(0+1,5) w temperaturze 200–260°C w czasie 0,5–6 godzin, odprowadzając równocześnie wydzielający się podczas procesu H_2S , po czym do reaktora dodaje się olej mineralny selektywnie rafinowany o lepkości 6–8 cSt w

temperaturze 100°C pochodzący z przeróbki ropy naftowej parafinowej, obniżając temperaturę środowiska reakcji do 110–130°C wraz z imidem kwasu alkenobursztynowego lub dwuimidem kwasu alkenobursztynowego lub bezwodnikiem alkenobursztynowym – które są po-
 5 chłodnymi poliizobutyleny o ciężarze cząsteczkowym 300–2000, wprowadzonych w ilości 0,02 do 0,3 mola na każdy mol czynnika alkalicznego, alkilofenol korzystnie nonylofenol, względnie pochodne alkilofenoli, siarczek
 10 nonylofenolu w ilości powyżej 0,4 mola tych związków na każdy mol dodawanego czynnika alkalicznego, stosując jako czynnik alkaliczny ośmiowodny wodorotlenek barowy, który do środowiska reakcji wprowadza się w ilości potrzebnej do uzyskania rezerwy alkalicznej
 15 produktu końcowego w granicach 40–140 mg KOH/g, przy czym w pierwszym etapie wprowadza się 50 części wagowych określonej ilości wodorotlenku baru ośmiowodnego utrzymując temperaturę w zakresie 110–130°C przepuszczając jednocześnie azot do usunięcia wody ze
 20 środowiska reakcji, a następnie dodaje się dwutlenek węgla w ilości do 1 mola dwutlenku węgla na 1 mol ośmiowodnego wodorotlenku barowego zawartego w środowisku reakcji, ogrzewa masę reakcyjną do temperatury 130–160°C i dodaje w drugim etapie pozostałą
 25 część ośmiowodnego wodorotlenku barowego, następnie masę przedmucha się azotem i przepuszcza dwutlenek węgla w ilości do 1 mola korzystnie 0,9 mola na każdy mol nieprzereagowanego ośmiowodnego wodorotlenku barowego zawartego w reaktorze, całość utrzymuje się w czasie 2 godzin w temperaturze 150–170°C
 30 przepuszczając azot po czym produkt oczyszcza się przez filtrację prowadzoną w temperaturze 80–100°C, korzystnie 110–140°C pod ciśnieniem 0,5–10 atn korzystnie 3–5 atn z użyciem pomocy filtracyjnej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pochodne kwasów alkenobursztynowych wprowadza się wraz z olejem mineralnym w czasie prowadzenia syntezy detergentu lub po procesie filtracji detergentu w postaci produktu gotowego nie rozcieńczonego olejem mineralnym.