



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

255347  
(11) (B1)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 07 C 143/90

{22} Prihlášené 02 07 86  
{21} [PV 4995-86.R]

{40} Zverejnené 16 07 87

{45} Vydané 15 11 88

{75}

Autor vynálezu

GALVÁNKOVÁ MĀRIA ing., KLUCHO PAVOL RNDr., BRATISLAVA

{54} Spôsob prípravy bázičkých sulfonátov horečnatých a vápenatých

1

2

Riešenie sa týka spôsobu prípravy bázičkého sulfonátu horečnatého a vápenatého za prítomnosti promótorov typu organických a anorganických peroxidov, ako peroxidu vodíka, peroxidu sodíka, terc.butylhydroperoxidu, di-terc.butylperoxidu, kuménhydroperoxidu, dibenzoylperoxidu, kyseliny peroctovej alebo ich zmesí.

Príprava bázičkého sulfonátu horečnatého a vápenatého spočíva v jednostupňovej karbonatácii plynným oxidom uhličitým zmesi obsahujúcej olejový roztok neutrálneho sulfonátu horečnatého a vápenatého, oxid horečnatý alebo vápenatý, vodu, alkohol, benzén a benzín pri teplote 50 až 60 °C. Odstredením a destiláciou sa získa bázičský sulfonát horečnatý alebo vápenatý.

Bázičké sulfonáty horečnaté a vápenaté sa používajú ako prísady detergentno-dispergačné a antikorozívne do mazacích olejov, obrábacích kvapalín, konzervačných olejov a plastických mazív.

Predmet vynálezu rieši prípravu bázičských sulfonátov horečnatých a vápenatých, ktoré sa používajú ako detergentno-dispergačné a antikoroziívne prísady do mazacích olejov, obrábacích kvapalín, konzervačných olejov a plastických mazív.

V patente USA č. 4 129 589 je opísaná príprava vysokobázičkej olejorozpustnej horečnatej soli kyseliny sulfónovej za prítomnosti promótorov typu nízkych karboxylových kyselín, nízkych karboxylových anhydridov a esterov, substituovaných nízkych karboxylových kyselín, vody a nízkého alkoholu. Pri tejto príprave sa pridáva  $\text{CO}_2$  ku komerčnému  $\text{MgO}$  v prítomnosti  $\text{Mg}$ -sulfonátu a zlúčenín vyššie uvedených za prítomnosti inertného rozpúšťadla. Použitý  $\text{Mg}$ -sulfonát je na báze olejorozpustných ropných a syntetických sulfokyselín. Reakcia je jednostupňová pri teplote reakčnej zmesi od  $10^\circ\text{C}$  do refluxnej teploty zmesi. Vysokobázičský produkt sa získa po filtrácii a oddestilovaní prchavých zložiek.

Podľa patentu USA č. 4 192 758 je opísaná príprava vysokobázičských sulfonátov horečnatých za prítomnosti amoniaku ako promótoru. Pri tejto príprave sa pridáva  $\text{CO}_2$  ku komerčnému  $\text{MgO}$  za prítomnosti olejorozpustného  $\text{Mg}$ -sulfonátu (na báze ropných alebo syntetických sulfokyselín), promótoru ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), alkoholu a vody pri teplote  $21$  až  $60^\circ\text{C}$ .  $\text{Mg}$ -sulfonát vysokobázičský sa získa oddestilovaním vody, metanolu, amoniaku nasledovnou filtráciou a konečne destiláciou reakčnej zmesi.

Patent NSR č. 2 951 384 uvádza prípravu vysokobázičských detergentno-dispergačných prísad do mazacích olejov karbonatáciou produktov reakcie  $\text{MgO}$  a glycinu (alebo



alebo



za prítomnosti  $\text{Ca}$ -alkylarénsulfonátov,



a uhľovodíkových rozpúšťadiel. Produkty obsahujú  $1,2$  až  $9,8\%$  N.

Patent USA č. 3 853 774 chráni prípravu koncentráta olejorozpustného  $\text{Mg}$ -sulfonátu bázičského kontaktovaním  $\text{CO}_2$  pri  $38$  až  $62^\circ\text{C}$  so zmesou obsahujúcou koncentrát  $\text{Mg}$ -sulfonátu neutrálneho,  $\text{MgO}$ , vody,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , natenických kyselín ako promótoru a uhľovodíkového rozpúšťadla za prítomnosti protipenivej prísady. Z reakčnej zmesi sa oddestiluje metanol a voda a po upravení zmesi vodou sa znovu oddestiluje voda. Potom sa reakčná zmes prefiltruje a po oddestilovaní rozpúšťadla sa získa vysokobázičský koncentrát  $\text{Mg}$ -sulfonátu.

Spôsob prípravy bázičských sulfonátov horečnatých a vápenatých podľa vynálezu pre-

bieha reakciou olejového roztoku neutrálneho sulfonátu horečnatého alebo vápenatého obsahujúceho oxid horečnatý alebo vápenatý, vodu, nižší alkohol, benzén, benzín s oxidom uhličitým v jednom stupni za prítomnosti promótoru s následným odstredením a oddestilovaním prchavých zložiek podstatou ktorého je, že prebieha pri teplote  $50$  až  $60^\circ\text{C}$  za prítomnosti promótoru, ktorým je anorganický alebo organický peroxid, prípadne ich zmesi v množstve  $1$  až  $50\%$  hmot. počítané na použitý oxid horečnatý alebo vápenatý. Prídavok vody je  $5$  až  $15\%$  hmot. počítané na vložený  $28$ - až  $33\%$ -ný olejový roztok neutrálneho sulfonátu horečnatého alebo vápenatého, použije sa alkohol s počtom atómov uhlíka v molekule  $1$  až  $5$  v hmotnostnom pomere k oxidu horečnatému alebo vápenatému, ktorý je rovný  $1$  ku  $1$ ,  $4$  až  $1$  ku  $2,3$ . Množstvo oxidu horečnatého alebo vápenatého sa použije  $10$ - až  $25\%$ -ných hmot. počítané na  $28$ - až  $33\%$ -ný olejový roztok neutrálneho sulfonátu horečnatého alebo vápenatého a oxid uhličitý sa použije v molárnom pomere ku oxidu horečnatému alebo vápenatému rovnom  $1:1$  až  $1:1,3$ . Ako rozpúšťadlo a zriedovadlo sa použije benzín v hmot. pomere  $1,5:1$  počítané na  $28$ - až  $33\%$ -ný olejový roztok neutrálneho sulfonátu horečnatého alebo vápenatého a na rozpustenie promótoru sa použijú aromatické uhľovodíky ako benzén, toluén alebo xylény v hmot. pomere  $1:1$  až  $1:4$ , počítané na hmotnosť promótoru.

Proces prípravy bázičských sulfonátov horečnatých a vápenatých podľa vynálezu zahŕňa jednostupňový proces karbonatácie zmesi obsahujúcej  $28$  až  $33\%$  hmot. olejového roztoku  $\text{Mg}$  alebo  $\text{Ca}$ -sulfonátu neutrálneho, oxid horečnatý alebo vápenatý, vodu, nižší alkohol, rozpúšťadlo a promótor s kyslým plynom, v tomto prípade oxidom uhličitým. Plynný oxid uhličitý sa privádza do reakčnej zmesi pri teplote  $50$  až  $60^\circ\text{C}$ . Po skončení reakcie karbonatácie sa reakčná zmes odstredí alebo prefiltruje a po oddestilovaní prchavých zložiek ako je alkohol, voda, rozpúšťadlo, sa získa bázičský sulfonát horečnatý alebo vápenatý.

Karbonatácia je ukončená vtedy, ak prietoky vstupujúceho a vystupujúceho oxidu uhličitého sú zhodné a zároveň sa zníži reakčná teplota.

Týmto spôsobom sa získajú produkty s vysokými hodnotami TBN, ktoré sú vhodné ako prísady do mazacích olejov.

Ako promótor sa pri tomto procese použili organické a anorganické peroxidy a peroxykyseliny, ako sú peroxid vodíka, peroxid sodíka, terciárny butylhydroperoxid, di-terciárny butylperoxid, kuménhydroperoxid, dibenzoylperoxid, kyselina peroctová a iné. Výťažky a kvalita získaných produktov závisí od chemickej štruktúry a druhu použitého peroxidu alebo peroxyzlúčeniny.

Východiskové neutrálne sulfonáty horeč-

naté alebo vápenaté, použité podľa vynálezu boli pripravené zo sodných ropných sulfonátov konverziou s chloridom horečnatým alebo vápenatým. Na reakciu karbonatácie sa použili 28- až 33 %-né olejové roztoky neutrálnych sulfonátov horečnatých alebo vápenatých.

Kvalita finálneho produktu je závislá na mnohých faktoroch a jedným z veľmi dôležitých je čistota a množstvo použitého oxidu horečnatého alebo vápenatého. Pre prípravu bázičského sulfonátu horečnatého je dôležitá vysoká aktivita oxidu horečnatého, ktorá sa dosiahne jeho aktiváciou žiňaním, čím sa z neho odstráni voda a uhlíčitán horečnatý prejde na oxid horečnatý. Vyhovujúca teplota aktivácie je 600 °C a čas 4 hodiny.

Množstvo oxidu horečnatého alebo vápenatého pre karbonatáciu sa pohybuje v rozmedzí 10 až 25 % hmot., počítané na vložený 28- až 33 %-ný olejový roztok neutrálneho sulfonátu horečnatého alebo vápenatého.

Ďalším dôležitým faktorom je množstvo použitej vody na východiskový 28- až 33 %-ný olejový roztok neutrálneho sulfonátu a pohybuje sa v rozmedzí 5 až 15 % hmot. na olejový roztok neutrálneho sulfonátu.

Ako alkoholy možno použiť nižšie alifatické alkoholy ako sú metylalkohol, etylalkohol, propylalkoholy, butylalkoholy, alkylalkoholy alebo ich vzájomné zmesi. Množstvo použitých alkoholov v reakčnej zmesi, počítané na oxid horečnatý alebo vápenatý je 1 : 1,4 až 1 : 2,3 (hmot. pomer).

Ako rozpúšťadlo, resp. zriedovadlo pre karbonatáciu možno použiť ľahký benzín s teplotou varu 80 až 110 °C, ako i ťažký benzín s teplotou varu 150 až 190 °C, cyklohexán, toluén, benzén, xylény alebo ich vzájomné zmesi v potrebnom množstve.

V procese karbonatácie sa použil ako kyslý plyn oxid uhličitý, ktorý sa privádzal do reakčnej zmesi rýchlosťou v rozmedzí 20 až 100 ml. min<sup>-1</sup> v množstve 1 mólu oxidu uhličitého na 1 až 1,3 móla oxidu horečnatého alebo vápenatého.

Pripravené bázičké sulfonáty horečnaté alebo vápenaté podľa vynálezu sú číre olejové roztoky, svetlejšie ako bázičké sulfonáty pripravené za použitia iných typov promótorov, napríklad kyseliny octovej, etanolamínov alebo bez promótoru. Normované usadeniny neprevyšujú hodnoty 0,1 % objemového.

Bázičké sulfonáty horečnaté alebo vápenaté pripravené podľa vynálezu sa použijú ako detergentno-dispergačné a antikorozívne prísady do mazacích olejov, obrábacích kvapalín, konzervačných olejov a plastických mazív. Ich účinok je podmienený hlavne tým, že majú určitú hodnotu bážicity, ktorá je vyjadrená ako číslo bážicity — TBN (total base number), a uvádza sa v mg KOH/g olejového roztoku bázičského sulfonátu, čo spo-

sobuje, že bázičké sulfonáty sú schopné neutralizovať kyseliny vznikajúce v oleji pri jeho použití.

Pre ilustráciu sú uvedené príklady prípravy bázičských sulfonátov horečnatých a vápenatých za použitia niektorých typov peroxidických promótorov, ktoré však neobmedzujú predmet vynálezu.

#### Príklad 1

Nasledovné látky sa zmiešajú spolu v 500 mililitrovej banke, opatrenej miešadlom, chladičom, teplomerom a prívodom oxidu uhličitého:

|                              |            |
|------------------------------|------------|
| neutrálny sulfonát horečnatý | 100 g      |
| oxid horečnatý               | 14 g       |
| voda                         | 13 g       |
| metanol                      | 8 g        |
| dibenzoylperoxid +           |            |
| + benzén                     | 4 g + 13 g |
| benzín 80/110                | 150 g      |
| oxid uhličitý                | 15 g       |

Zmes sa intenzívne miešala pri teplote 60 °C a oxid uhličitý sa privádzal rýchlosťou 100 ml/min. Karbonatácia trvala 3 hodiny. Po jej ukončení sa reakčná zmes podrobila odstredeniu a po vydestilovaní prchavých podielov sa získal vysokobázičský sulfonát s TBN = 300 mg KOH/g, obsah 7,66 % hmot. Mg, obsah 0,1 % objemového normovaných usadenín.

#### Príklad 2

V tomto príklade sa použil ako východiskový sulfonát neutrálny PS-30 N (neutrálny sulfonát vápenatý) a ako oxid sa použil oxid vápenatý. Nasledovné látky sa zmiešajú v 500 ml banke tak, ako v postupe 1:

|                    |           |
|--------------------|-----------|
| PS-30 N            | 50 g      |
| oxid vápenatý      | 9 g       |
| voda               | 3 g       |
| metanol            | 4 g       |
| dibenzoylperoxid + |           |
| + benzén           | 2 g + 7 g |
| benzín 80/110      | 150 g     |
| oxid uhličitý      | 8 g       |

Podmienky pri karbonatácii, včetně spracovania produktu, sú rovnaké ako v príklade 1. Karbonatácia trvala 2 hodiny. Získal sa bázičský sulfonát vápenatý s TBN = 243 miligramov KOH/g, obsah pod 0,1 % objemového normovaných usadenín.

#### Príklad 3

V tomto príklade sa použil pri príprave bázičského sulfonátu horečnatého ako promótor peroxid vodíka. Nasledovné látky sa zmiešajú v banke ako v predchádzajúcich postupoch:

|                              |        |
|------------------------------|--------|
| neutrálny sulfonát horečnatý | 100 g  |
| oxid horečnatý               | 14 g   |
| voda                         | 13 g   |
| metanol                      | 10,3 g |
| peroxid vodíka               | 5,8 g  |
| benzín 80/110                | 150 g  |
| oxid uhličitý                | 15 g   |

Karbonatovalo sa pri teplote 50 °C počas 2 hodín. Ostatné podmienky pri karbonatácii, včetně spracovania produktu, sú ako v príklade 1. Získaný bázičný sulfonát horečnatý mal TBN = 219 mg KOH/g, obsah 0,1 percenta objemového normovaných usadenín.

#### Príklad 4

V tomto príklade sa použil pri príprave bázičného sulfonátu horečnatého ako promótor kuménhydroperoxid. Nasledovné látky sa zmiešajú v banke, pričom postup pri karbonatácii včetně spracovania produktu je ako v príklade 1:

|                              |            |
|------------------------------|------------|
| neutrálny sulfonát horečnatý | 100 g      |
| oxid horečnatý               | 14 g       |
| voda                         | 15 g       |
| metanol                      | 10 g       |
| kuménhydroperoxid + benzén   | 4 g + 10 g |
| benzín 80/110                | 150 g      |
| oxid uhličitý                | 14 g       |

Získaný bázičný sulfonát horečnatý mal TBN = 305 mg KOH/g, obsah pod 0,1 % objemového normovaných usadenín.

#### Príklad 5

Na prípravu bázičného sulfonátu horeč-

natého sa použil ako promótor di-terciárny butylperoxid a ako alkohol sa použil etylalkohol. Postup pri karbonatácii včetně spracovania produktu je ako v príklade 1. Nasledovné látky sa zmiešajú v banke:

|                                    |           |
|------------------------------------|-----------|
| Neutrálny sulfonát horečnatý       | 100 g     |
| oxid horečnatý                     | 14 g      |
| voda                               | 10 g      |
| etylalkohol                        | 13 g      |
| di-terciárny butylperoxid + benzén | 3 g + 3 g |
| benzín 80/110                      | 150 g     |
| oxid uhličitý                      | 13 g      |

Získaný bázičný sulfonát horečnatý mal TBN = 298 mg KOH/g, obsah pod 0,1 % objemového normovaných usadenín.

#### Príklad 6

V tomto príklade sa promótor nepoužil vôbec. Navážka surovín pre karbonatáciu včetně postupu a spracovania produktu sú ako v príklade 1:

|                              |       |
|------------------------------|-------|
| neutrálny sulfonát horečnatý | 100 g |
| oxid horečnatý               | 14 g  |
| voda                         | 13 g  |
| metanol                      | 8 g   |
| benzín 80/110                | 150 g |
| oxid uhličitý                | 15 g  |

Produkt, ktorý vznikol, mal hodnotu TBN rovnú 48 mg KOH/g. Ak to porovnáme s predchádzajúcimi príkladmi, je jasne vidieť účinnosť nami uvedených peroxidických zlúčenín ako promótorov pri príprave bázičných sulfonátov horečnatých a vápenatých.

#### PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy bázičných sulfonátov horečnatých a vápenatých reakciou olejového roztoku neutrálneho sulfonátu horečnatého alebo vápenatého obsahujúceho oxid horečnatý alebo vápenatý, vodu, nižší alkohol, benzín, benzén s oxidom uhličitým v jednom stupni v prítomnosti promótoru s následným odstredením a oddestilovaním prchavých zložiek, vyznačujúci sa tým, že reakcia prebieha pri teplote 50 až 60 °C, pričom promótorom je anorganický alebo organický peroxid, prípadne ich zmes, v množstve 1 až 50 % hmot., počítané na použitý oxid horečnatý alebo vápenatý, prídavok vody je 5 až 15 % hmotnostných vody, počítané na vložený 28- až 33 %-ný olejový roztok neutrálneho sulfonátu horečnatého alebo vápenatého, použije sa alkohol s počtom

atómov uhlíka 1 až 5 v hmot. pomere k oxidu horečnatému alebo vápenatému rovnom 1 : 1,4 až 1 : 2,3, pričom oxid horečnatý alebo vápenatý sa použije v množstve 10 až 25 % hmot., počítané na 28- až 33 %-ný olejový roztok neutrálneho sulfonátu horečnatého alebo vápenatého a oxid uhličitý sa použije v molárnom pomere k oxidu horečnatému rovnom 1 : 1 až 1 : 1,3 a ako rozpúšťadlo a zriedňovadlo sa použije benzín v hmotnostnom pomere 1,5 : 1, počítané na 28- až 33 %-ný olejový roztok neutrálneho sulfonátu horečnatého alebo vápenatého a na rozpustenie promótoru sa použijú aromatické uhľovodíky ako benzén, toluén alebo xylény v hmotnostnom pomere 1 : 1 až 1 : 4, počítané na hmotnosť promótoru.