



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 01.10.75 (P. 183712)

Pierwszeństwo: 03.10.74 Węgry

Zgłoszenie ogłoszono: 31.07.76

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1978

MKP C10m 1/40

Int. Cl.² C10M 1/40

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet
Veszprém; Nitrokémia Ipartelepek, Fűzfőgyárte-
lep (Węgry)

Sposób wytwarzania dodatków do olejów smarowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania dysponujących polepszoną skutecznością dodatków do olejów smarowych, z zastosowaniem chloroparafina.

Wiadomo, że sole syntetycznych kwasów alki-
lobenzenosulfonowych, wytworzonych na drodze
sulfonowania benzenu zalkilowanego chloroparafi-
nami oraz sole 0,0'-dwuostu kwasu dwutiofosfo-
rowego, wytworzonego za pomocą pięciosiarczku
dwufosforu z fenolu zalkilowanego chloroparafina,
mogą być stosowane jako dodatki do olejów sma-
rowych, wykazujące wysokotemperaturowo-deter-
gentowe działanie. Omówione związki są jednak
mniej jednorodne niż dodatki, wytworzone ze
związków aromatycznych alkiłowanych olefinami.
Jak wiadomo, czynność dodatków detergentowych
zależy od strukturalnej budowy związku, jego cięż-
aru cząsteczkowego, stosunku między polarnymi
i niepolarnymi częściami składowymi cząsteczki,
a przede wszystkim od jednorodności cząsteczek
tworzących substancję dodatkową.

Otrzymywane jako produkt uboczny przy wy-
tworzeniu środków piorących, olefino-alkilowane
alkilobenzeny są np. pod pewnym względem bar-
dziej jednorodne niż alkiłobenzeny alkiłowane
chloroparafina, dlatego też te pierwsze stanowią
korzystny i szerzej rozpowszechniony substrat do
wytwarzania dodatków sulfonianowych.

Z opisów patentowych St. Zjedn. Am. nr nr

2

2386207, 2471115 i 3031284 wiadomo, że w celu wy-
tworzenia alkiłoaromatycznych związków, stoso-
wanych jako substrat dla dodatków do olejów
smarowych, w interesie dobrego wykorzystania
chloruje się parafiny o długości łańcucha około
26 atomów węgla do zawartości chloru rzędu
12—15%.

5 Celem wynalazku jest opracowanie sposobu, za
pomocą którego mogłyby być wytwarzane znacz-
nie skuteczniejsze dodatki do olejów smarowych.

Doświadczenia przeprowadzone dla osiągnięcia
tego celu dowodzą, że czynność dodatków jest bar-
dzo zróżnicowana i zależy od tego, czy pełniąc
rolę substratu chloroparafina wykazuje 10%
15 względnie 13% zawartości chloru i jest podda-
wana dalszej przeróbce według identycznej techno-
logii, czy też jej zawartość chloru pozostaje jed-
nakowa a natomiast obróbka następuje według
20 innej technologii.

Dzięki własnym próbom ustalono, że w pierw-
szym przypadku otrzymuje się związki o mniejszej
skuteczności, jeśli jako związek wyjściowy sto-
suje się chloroparafiny o wyższej zawartości chlo-
ru, natomiast w drugim przypadku stwierdzono,
25 że przy zastosowaniu rurowego reaktora, pracu-
jącego metodą ciągłą otrzymuje się produkt o
mniejszej skuteczności działania niż produkty
otrzymane w postępowaniu metodą nieciągłą lub

w postępowaniu wobec zastosowania reaktorów w układzie kaskadowym.

Wynalazek opiera się zatem na stwierdzeniu, że wyżej wspomniany cel można osiągnąć wówczas, gdy jako substrat stosuje się parafiny o niższej zawartości chloru niż podano w literaturze, względnie jeżeli zamiast stosowania reaktora pracującego metodą ciągłą prowadzi się postępowanie w kaskadowym układzie reaktorów albo metodą nieciągłą.

Dodatek wytworzony na tej drodze przewyższa w swym działaniu produkty wytworzone z zastosowaniem olefin. Polega to na tym, że stopień chlorowania parafin, z których wytwarza się alkilobenzen, już w pierwszym etapie procesu wytwarzania wywiera decydujący wpływ na skład produktu a skład ten poprzez rozmaite produkty przejściowe aż do produktu końcowego utrzymuje się niezmieniony.

Cząsteczka dodatku uszlachetniającego, zawierająca ugrupowanie monoalkiloaromatyczne tworzy się tylko z monopodstawionej części składowej chloroparafiny, natomiast z wielochloroparafiny powstają związki, w których łańcuch alkilowy wiąże kilka aromatycznych a tym samym kilka niepolarnych grup. Dzięki temu powstają cząsteczki, które wskutek obecności różnych ugrupowań niepolarnych dysponują wzajemnie różniącym się działaniem. Dzięki stwierdzeniu, że dla stosunku polarnych i niepolarnych części cząsteczek dodatku uszlachetniającego i dla jego jednorodności ma najbardziej rozstrzygające znaczenie proces chlorowania i stopień chlorowania chloroparafiny, stało się możliwe wytwarzanie dodatków uszlachetniających, które wykazują działanie znacznie skuteczniejsze niż dodatki dotychczas znane.

Sposób wytwarzania dysponujących polepszoną skutecznością dodatków do olejów smarowych na osnowie sulfonianów lub dwutiofosforanów, z zastosowaniem chloroparafiny, polega według wynalazku na tym, że parafinę w temperaturze co najmniej 140°C chloruje się do średniej zawartości chloru, odpowiadającej w przybliżeniu pochodnej monochlorowej lub do zawartości niższej, otrzymaną chloroparafina alkiluje się związek aromatyczny, zawierający jeden lub dwa pierścienie, względnie alkiluje się jego pochodną hydroksylową, i powstałą przejściowo pochodną alkilową przeprowadza się w znany sposób w jej kwas sulfonowy lub kwas dwutiofosforowy, a ten przekształca się w jego sól z metalem alkalicznym, z metalem ziem alkalicznych lub w jego sól amoniową lub alkiloamoniową lub w ester, i produkt ewentualnie oczyszcza się.

Sposób według wynalazku można przeprowadzić metodą nieciągłą albo według zasady kaskadowego układu reaktorów metodą ciągłą.

W korzystnej postaci wykonania sposobu według wynalazku parafina o średnio 26 atomach węgla chloruje się do zawartości chloru równej 7-9% wagowych parafiny. W związku z tym została w celu klasyfikacji chloroparafiny opracowana metoda, za pomocą której można wnioskować także o składzie, przy czym nie jest istotne, czy

różnica spoczywa w innej technologii chlorowania czy też w innym stopniu chlorowania. Miara tej metody badawczej jest zawartość chloru w chlorowanej części chloroparafiny. Obniżenie tej wartości oznacza, że spada ilość związków wielochlorowych, co odpowiada wzrostowi czynności dodatku uszlachetniającego.

Istotne w sposobie według wynalazku jest zatem, by wychodzić z chloroparafiny, które zawierają wysoki udział monopodstawionych związków, to znaczy w których zawartość chloru w części chlorowanej przeważnie zbliżona jest do zawartości chloru w monochlorowanej parafinie, przy czym równocześnie najniższa jest ilość produktów wielochlorowych, tworzących ośnowę związków o działaniu antagonistycznym.

Chloroparafiny, stosowane do wytwarzania dodatków, uzyskuje się przemysłowo na drodze chlorowania węglowodorów parafinowych w fazie ciekłej bezpośrednio w reakcji rodnikowej, aktywowej przez światło lub ciepło.

W równoległych reakcjach powstają parafiny o stopniu chlorowania 1, 2, 3, 4, 5 lub jeszcze wyższym, a przy tym część parafiny pozostaje niechlorowana.

Stosunek w różnym stopniu podstawionych cząsteczek w mieszaninie zmienia się w zależności od stopnia chlorowania. Stosunek ten można też obliczyć, znając stałą szybkości różnie związanych atomów węgla.

Teoretycznie osiągalny, najkorzystniejszy podział produktu, otrzymanego podczas chlorowania parafin o 26 atomach węgla określa się za pomocą rachunku prawdopodobieństwa. Obliczenie przeprowadzano za pomocą elektronicznej maszyny liczącej.

Krzywe przedstawione na fig. 1 ukazują zmianę w składzie chlorowanych parafin o 26 atomach węgla w zależności od stopnia chlorowania. Wraz ze wzrostem zawartości chloru spada według krzywej 1 ilość węglowodorów parafinowych, natomiast według krzywych 2, 3, 4, 5 i 6 wzrasta ilość mono-, dwu-, trój-, cztero- i pięciochloroparafiny. Składy produktu, przyporządkowane różnym zawartościom chloru można odczytać z rzędnych. Ten skład teoretyczny można w praktyce z dobrym przybliżeniem osiągać dzięki rodzajowi wykonania i prawidłowemu doborowi parametrów chlorowania.

W fig. 2 na przykładzie dodatku sulfonianowego (sól barowa kwasu alkilobenzenosulfonowego w optymalnym zakresie ciężaru cząsteczkowego), stosowanego w jednakowym stężeniu jak inhibitor do oleju podstawowego, zawierającego inhibitor na osnowie dwutiofosforanu cynkowego, pokazano, w jaki sposób czynność dodatku uszlachetniającego, przebadana na silniku Petter'a za pomocą metody A.V.I. według przepisów normy DEF 2101 i wyrażona zsumowaną liczbą wartości, zależy od zawartości chloru w chlorowanej części chloroparafiny wyjściowej.

W celu wytworzenia dodatku sulfonianowego chlorowano parafinę o średnio 26 atomach węgla i ciężarze cząsteczkowym 366. Jeżeli z tej parafi-

ny w selektywny sposób wytworzyłoby się czystą monochloroparafinę, to w niej zawartość chloru wynosiłaby 8,9%. Chloroparafina otrzymana drogą bezpośredniego chlorowania do zawartości chloru równej 8,9% zawiera jednak parafiny o różnym stopniu chlorowania oraz nie przereagowane parafiny, a zawartość chloru w jej chlorowanej części składowej może również w korzystnym przypadku wynosić nie mniej niż 13,6%.

Z fig. 1 wynika, że w zakresie 7–10% zawartości chloru praktycznie nie zmienia się ilość monochloroparafiny, ilość dwupodstawionego produktu wzrasta jednak w tym zakresie o 70%. Oznacza to, że w tym zakresie także w gotowym dodatku uszlachetniającym nie zmienia się ilość związków wywodzących się z monopodstawionej chloroparafiny. Z fig. 2 zatem można wnioskować, że związki wytworzone z polichlorowanych parafin są nie tylko substancjami balastowymi lecz wykazują działanie antagonistyczne a tym samym są szkodliwe.

Wpływ, który wywiera skład chloroparafin, stosowanych do wytwarzania dodatku, na czynność gotowego dodatku uszlachetniającego, występuje nie tylko w przypadku dodatków sulfonianowych, wytworzonych z benzenu, lecz też w przypadku dodatków sulfonianowych, wytworzonych z homologów benzenu lub naftalenu, czterowodoronaftalenu i/lub ich alkilowanych pochodnych, a nadto w przypadku dodatków na podstawie 0,0'-dwuustrów kwasu dwutiofosforowego (w skrócie dodatków dwutiofosforanowych), wytworzonych z fenolu, homologów fenolu, naftoli i alkilonaftoli.

Podane niżej przykłady objaśniają bliżej sposób według wynalazku.

Przykład I. Do kolby kulistej, zaopatrzonej w mieszadło, termometr i płytkę ze spieku szklanego do wprowadzania gazu, wprowadza się parafinę o temperaturze kroplenia 52–54°C i o średnim ciężarze cząsteczkowym 366. Szarzę ogrzewa się do temperatury 80°C i rozpoczyna wprowadzanie gazowego chloru. Podczas wprowadzania chloru utrzymuje się temperaturę 80–85°C za pomocą łaźni wodnej regulowanej ultratermostatem. Chloruje się dotąd, aż produkt wykaże zawartość 8,0% chloru, co wymaga 2–3 godzin.

W tak wytworzonej chloroparafinie zawartość chloru w chlorowanej części składowej wynosi 13,9%.

Za pomocą tego produktu w obecności chlorku glinowego alkiluje się benzen. Otrzymany alkilobenzen oddziela się, oczyszcza a następnie sulfonuje gazem zawierającym SO_3 . Otrzymany kwas alkilobenzenosulfonowy poddaje się reakcji z wodorotlenkiem baru, otrzymując jego sól barową. Po usunięciu z dna osadu otrzymuje się jako dodatek uszlachetniający sól barową kwasu alkilobenzenosulfonowego, której 65% roztwór, sporządzony za pomocą oleju wrzecionowego, zawiera 9,3% baru.

Do oleju podstawowego M-60 mieszając wprowadza się, w przeliczeniu na jego ciężar, 6% powyższego dodatku uszlachetniającego i 0,7% inhibitora cynkowo-dwutiofosforanowego M-201. Z

olejem tym w silniku Petter'a według metody A.V.I. przeprowadza się 120 godzinny test na ławie hamulcowej. Wyniki tego badania wskazują, że olej, zaopatrzony w dodatek uszlachetniający, odpowiada poziomowi jakości określonego w przepisach normy DEF 2101 D i wykazuje zsumowaną liczbę wartości równą 92 (najwyższa możliwa zsumowana liczba wartości = 100).

Przeprowadzono następujące pomiary porównawcze:

a). Postępuje się analogicznie jak na początku przykładu I, lecz chloruje się do 10,5% zawartości chloru. Chlorowana część tak wytworzonej chloroparafiny wykazuje zawartość chloru równą 15,6%.

Jeśli chloroparafinę tę poddaje się dalszej obróbce w sposób omówiony w przykładzie I, to 65% roztwór wytworzony z otrzymanego sulfonianu barowego wykazuje zawartość baru równą 9,4%.

b). Chloruje się analogicznie jak w przykładzie I, kontynuując jednakże chlorowanie do osiągnięcia 11,8% zawartości chloru. Chlorowana część tak wytworzonej chloroparafiny wykazuje zawartość chloru równą 17,8%.

Jeśli chloroparafinę tę poddaje się dalszej obróbce w sposób omówiony w przykładzie I, to 65% roztwór wytworzony z otrzymanego sulfonianu barowego wykazuje zawartość baru równą 9,2%.

Do oleju podstawowego M-60 mieszając wprowadza się, w przeliczeniu na jego ciężar, 6% tak otrzymanego dodatku uszlachetniającego i 0,7% inhibitora cynkowo-dwutiofosforanowego M-201. Z olejem tym w silniku Petter'a według metody A.V.I. przeprowadza się 120 godzinny test na ławie hamulcowej. Badanie to wskazuje, że olej wyposażony tym dodatkiem nie spełnia wymagań określonych w przepisach normy DEF 2101 D i wykazuje daleko niższy poziom jakości od wymaganego. Zsumowana liczba wartości wynosi 77.

c). Do reaktora rurowego o średnicy 45 cm i o wysokości 4,5 m, zaopatrzonego w płaszcz grzejny i nie zawierającego kształtek wypełniających, wprowadza się w ciągu 1 godziny 420 kg parafiny (o temperaturze kroplenia 52–54°C i o średnim ciężarze cząsteczkowym 366) i 102 kg (34,5 m³) gazowego chloru. Temperatura reakcji wynosi 100–110°C. Po upływie 6 godzin ustala się równowaga a zawartość chloru w produkcie nie wzrasta. Zawartość chloru w produkcie wynosi 9,8% a w jego chlorowanej części 17,6%.

Jeśli otrzymaną chloroparafinę poddaje się dalszej obróbce w sposób omówiony w przykładzie I, to 65% roztwór wytworzony z otrzymanego sulfonianu barowego wykazuje zawartość baru równą 9,7%.

Dodatek ten mieszając rozprowadza się w oleju podstawowym M-60, przy czym dane ilościowe są identyczne jak w punkcie b). Badanie na ławie hamulcowej przeprowadza się w omówiony wyżej sposób. Okazuje się, że również ten olej nie odpowiada jakościowym wymaganiom przepisów normy DEF 2101 a jego zsumowana liczba wartości wynosi 77.

Przykład II. Do emaliowanego reaktora zbiornikowego, zaopatrzonego w mieszadło, termometr, rozdzielacz gazu i płaszczyk chłodzący, wprowadza się parafinę o temperaturze kroplenia 52—54°C i o średnim ciężarze cząsteczkowym 366. Parafinę tę ogrzewa się do temperatury 100°C a w tej temperaturze chloruje się tak długo, aż w niej zawartość chloru wyniesie 8,0%, co wymaga w przybliżeniu 6 godzin. Chlorowana część tak wytworzonej chloroparafiny wykazuje 13,8% zawartości chloru.

Jeśli otrzymaną tak chloroparafinę poddaje się analogicznie jak w przykładzie I dalszej obróbce, to otrzymuje się dodatek barowo-sulfonianowy, którego 65% roztwór zawiera 8,4% baru.

Olej podstawowy M-60 miesza się, w przeliczeniu na jego ciężar, z 2,5% tak wytworzonego dodatku i z 0,7% inhibitora cynkowo-dwutiofosforanowego, i w wyżej omówiony sposób testuje się w silniku Petter'a na ławie hamulcowej. Badania wskazują, że olej ten nie spełnia wymagań przepisów normy DEF 2101, pozostając jednak pod względem jakościowym niewiele poniżej wymagań normy. Zsumowana liczba wartości wynosi 88.

W celu porównania przeprowadzono następujące pomiary:

Z kwasu alkilobenzenosulfonowego, który wytworzono z zastosowaniem wysokowartościowych olefin, sporządza się za pomocą wodorotlenku barowego sól barową. 65% roztwór w oleju wrzecionowym alkilobenzenosulfonianu barowego, otrzymanego po usunięciu osadu z dna, zawiera 8,4% baru.

Olej podstawowy M-60, do którego dodano 2,5% tak wytworzonego dodatku i 0,7% inhibitora cynkowo-dwutiofosforanowego, testuje się w omówiony wyżej sposób na ławie hamulcowej. Olej ten nie odpowiada wymaganiom przepisów normy DEF 2101 D nawet w przybliżeniu, jego zsumowania liczba wartości wynosi 80.

Przykład III. Z wytworzonej analogicznie jak w przykładzie I chloroparafiny wytwarza się dwualkilofenylo-dwutiofosforan barowy, z którego sporządzony za pomocą oleju wrzecionowego 47% roztwór zawiera 4,1% baru.

Do oleju podstawowego M-60, w przeliczeniu na jego ciężar, mieszając wprowadza się 5% tak wytworzonego dodatku uszlachetniającego i 0,7% inhibitora cynkowo-dwutiofosforanowego a olej

wyposażony w ten dodatek testuje się w wyżej omówiony sposób na ławie hamulcowej. Znamienne dla jakości liczba wartości oleju wynosi 78%.

Przeprowadzono następujące pomiary porównawcze:

Chloruje się analogicznie jak w przykładzie I, lecz chlorowanie kontynuuje się, aż produkt wykaże 11,8% zawartości chloru. Chlorowana część składowa tak wytworzonej chloroparafiny wykazuje zawartość 17,8% chloru. Z tej chloroparafiny w znany sposób wytwarza się dwualkilofenylo-dwutiofosforan barowy, którego 47% roztwór, sporządzony w oleju wrzecionowym, zawiera 4,2% baru.

Do oleju podstawowego M-60, w przeliczeniu na jego ciężar, mieszając wprowadza się do 5% tak wytworzonego dodatku i 0,7 inhibitora cynkowo-dwutiofosforanowego. Olej, badany w wyżej omówiony sposób, wykazuje zsumowaną liczbę wartości równą 65.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania dodatków do olejów smarowych na podstawie sulfonianów lub dwutiofosforanów z zastosowaniem chloroparafiny, **znamienny tym**, że parafinę w temperaturze co najwyżej 140°C chloruje się do średniej zawartości chloru, odpowiadającej w przybliżeniu pochodnej monochlorowej lub do zawartości niższej, otrzymaną chloroparafina alkiluje się związek aromatyczny, zawierający jeden lub dwa pierścienie, względnie alkiluje się jego pochodną hydroksylową, i powstającą przejściowo pochodną alkilową przeprowadza się w znany sposób, w jej kwas sulfonowy lub kwas dwutiofosforowy, a ten przekształca się w jego sól z metalem alkalicznym, z metalem ziem alkalicznych lub w jego sól amoniową lub alkiloamoniową lub w ester, i produkt ewentualnie oczyszcza się.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że chloroparafinę wytwarza się metodą nieciągłą albo według zasady kaskadowego układu reaktorów metodą ciągłą.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku parafin zawierających średnio 26 atomów węgla chloruje się do zawartości chloru, równej 7—9% wagowych parafiny.

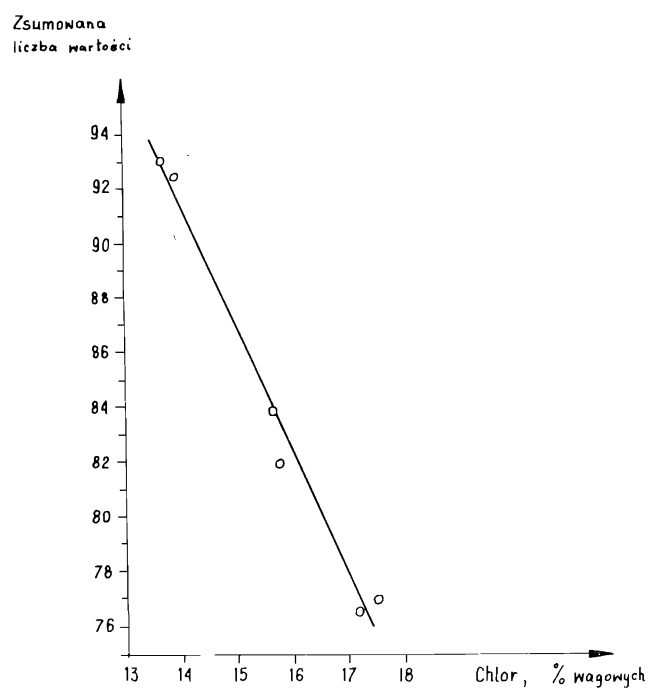


Fig. 2

95193

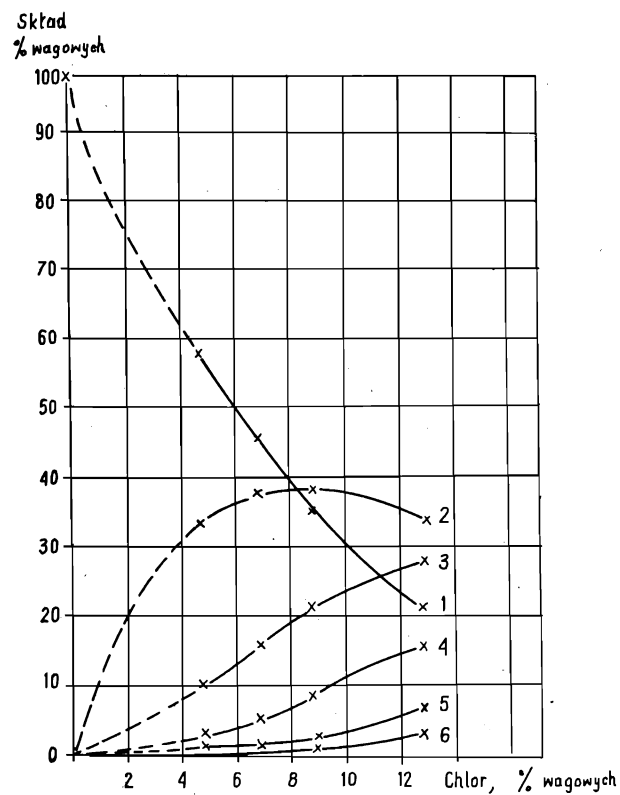


Fig.1

