

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

100759

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 27.03.76 (P. 188305)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 21.11.77

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1979

CZESŁENIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.² C10M 1/02

Twórcy wynalazku: Franciszek Steinmec, Alfred Bednarski, Włodzimierz Montewski,
Stefan Patzau, Stanisław Ligęza, Anna Zajezińska

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

Sposób przerobu pozostałości podestylacyjnej z produkcji alkilobenzenu na smary lub oleje

Przedmiotem wynalazku jest sposób przerobu pozostałości podestylacyjnej z produkcji alkilobenzenu w celu wytworzenia smarów plastycznych lub olejów smarowych lub olejów elektroizolacyjnych lub olejów grzewczych o dobrej stabilności w czasie eksploatacji. Podczas wytwarzania monoalkilobenzenu, przeznaczonego do produkcji detergentów typu alkilobenzenosulfonianu sodu, metodą alkilacji benzenu n-chloroparafinaми wobec $AlCl_3$ uzyskuje się po oddestylowaniu z mieszaniny alkilacyjnej nieprzereagowanych substratów oraz alkilobenzenu odpadową pozostałość podestylacyjną, stanowiącą produkt alkilacji benzenu polichloroparafinaми będącymi zanieczyszczeniami n-chloroparafin stosowanych do procesu alkilacji. Pozostałość ta stosowana jest w charakterze plastyfikatora drugorzędowego w mieszaninie z plastyfikatorami pierwszorzędowymi typu estrów kwasów karboksylowych lub fosforowych oraz stosowana jako komponent olejów opałowych. Stwierdzono, że pozostałość podestylacyjna może być wykorzystana do produkcji smarów plastycznych lub olejów: smarowych, elektroizolacyjnych lub grzewczych.

Według wynalazku pozostałość podestylacyjna uzyskana po wydzieleniu kompleksu katalitycznego oraz po oddestylowaniu nieprzereagowanych substratów oraz monoalkilobenzenu z produktów alkilacji benzenem częściowo schlorowanymi parafinami i/lub gaczem parafinowym o ilości węgla w cząsteczce 10–18 głównie 10–14, o zawartości chloru od 3 do 14% wagowych, korzystnie 5–10% wagowych wobec $AlCl_3$, poddaje się frakcjonowanej destylacji próżniowej, odbierając frakcje o współczynnikach załamania światła n_D^{20} do 1,55, korzystnie do 1,53.

Istotnym elementem wpływającym na jakość wytworzonej pozostałości, szczególnie stabilności termooksydacyjnej jest stosunek ilości atomów węgla w ugrupowaniach aromatycznych do ilości atomów węgla w ugrupowaniach nasyconych, który daje się w prosty sposób określić przy pomocy współczynnika załamania światła.

Stwierdzono, że niska stabilność termooksydacyjna pozostałości podestylacyjnej związana jest z zawartością w niej alkiloaromatów, o współczynniku załamania światła n_D^{20} powyżej 1,55, które usunąć można na

drodze destylacji. Węglowodory alkiloaromatyczne zawarte w pozostałości charakteryzujące się współczynnikiem załamania światła n_D^{20} do 1,55, korzystnie do 1,53, wykazują dobrą stabilnością termooksydacyjną i po ewentualnej dodatkowej rafinacji kwasem siarkowym i/lub ziemią aktywną i/lub wodorem mogą być użyte do wytworzenia wysokojakościowych smarów plastycznych lub olejów: smarowych, elektroizolacyjnych lub grzewczych.

Stwierdzono, że pozostałość po destylacji o wysokiej zawartości alkiloaromatów o stosunku ilości węgla w ugrupowaniach aromatycznych do ilości węgla w ugrupowaniach nasyconych charakteryzujących się współczynnikiem załamania światła n_D^{20} do 1,55 korzystnie do 1,53 uzyskuje się przy stosowaniu do procesu alkilacji chloroparafiny o zawartości chloru od 3 do 14% wagowych, korzystnie 5–10% wagowych. Uzyskane frakcje rafinuje się kwasem siarkowym i/lub ziemią aktywną i/lub wodorem w celu usunięcia zanieczyszczeń. Uzyskane frakcje używa się do kompowania z olejami mineralnymi i/lub syntetycznymi oraz dodatkami typu inhibitorów utlenienia, korozji, dodatków smarowych, dyspergująco-detergentowych, przeciwpieńczych i/lub zagęszczaczami typu soli metali i kwasów tłuszczowych lub kwasów tłuszczowych i niskocząsteczkowych kwasów karboksylowych wprowadzonymi do oleju lub wytworzonymi w oleju.

Przykład I. N-parafiny o składzie (% wagowy): C_9 – 5,1, C_{10} – 17,3, C_{11} – 19,1, C_{12} – 20,3, C_{13} – 18,4, C_{14} – 15,7, C_{15} – 3,9 poddaje się chlorowaniu gazowym chlorem w temperaturze 110°C do zawartości chloru 7,8% wagowych. Do benzenu, zawierającego zawieszony $AlCl_3$ w ilości 0,5% wagowych na masę reakcyjną wprowadza się powoli chlorowane n-parafiny w stosunku wagowym benzen: chlorowane n-parafiny 1,8:1. Alkilowanie prowadzi się utrzymując temperaturę 45°C do zakończenia wydzielania się chlorowodoru. Wytworzony alkilat przedmuchuje się azotem, sedymentuje i wydziela katalizator, neutralizuje wodnym roztworem NaOH, przemycza wodą i kieruje do destylacji, odbierając frakcje: benzen do temperatury 130°C, przy ciśnieniu atmosferycznym zwracany do procesu, n-parafiny do temperatury 150°C, przy ciśnieniu 20 mm Hg, zwracane do procesu, monoalkilobenzen w zakresie temperatur 150 do 220°C przy ciśnieniu 20 mm Hg, kierowany do produkcji alkilobenzenosulfonianu sodu, pozostałość poddestylacyjną o własnościach: lepkość kinematyczna w 50°C 18,3 cSt, gęstość d_D^{20} w 20°C 0,91 g/cm³, współczynnik załamania światła n_D^{20} 1,506, temperatura zapłonu w tyglu otwartym 176°C, pozostałość po spopieleniu 0,09% wagowych, wytworzona w ilości 19,3% wagowych w stosunku do monoalkilobenzenu.

Pozostałość poddestylacyjną poddaje się rozfrakcjonowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem odbierając frakcje: frakcja 1 w zakresie temperatur 220 do 250°C przy 20 mm Hg, o współczynniku załamania światła n_D^{20} 1,500 i lepkości kinematycznej w 50°C 8,3 cSt, frakcja 2 – w zakresie temperatur 250 do 280°C przy 20 mm Hg o współczynniku załamania światła n_D^{20} 1,503 i lepkości kinematycznej w 50°C 14,6 cSt, frakcja 3 – w zakresie temperatur 280 do 310°C przy 20 mm Hg, o współczynniku załamania światła n_D^{20} 1,509 i lepkości kinematycznej w 50°C 26,8 cSt, frakcja 4 – w zakresie temperatur 310 do 340°C przy 20 mm Hg, o współczynniku załamania światła n_D^{20} 1,518 i lepkości kinematycznej w 50°C 53,1 cSt, pozostałość powyżej 340°C przy 20 mm Hg o współczynniku załamania światła n_D^{20} 1,541.

Przykład II. Frakcję 1 wytworzoną jak w przykładzie I poddaje się rafinacji ziemią aktywną w ilości 4,5% wagowych, w temperaturze 85°C w ciągu 1 godziny, uzyskując rafinat z wydajnością 94,7% wagowych. Tak wytworzony rafinat w ilości 34 kg wprowadza się do reaktora, ogrzewa do 120°C, a następnie wprowadza 3,8 kg izopropanolanu glinu. Po całkowitym rozpuszczeniu izopropanolanu glinu wprowadza się 4,9 kg stearyny i 2,2 kg kwasu benzoowego. Po 1 godzinie, po przereagowaniu kwasu wprowadza się 65 kg rafinatu o temperaturze 20°C. Po doprowadzeniu temperatury masy reakcyjnej do 90°C wprowadza się emulsję 0,34 kg wody w 3,4 kg rafinatu. Reakcję hydrolizy prowadzi się w ciągu 1 godziny, utrzymując temperaturę 90°C, a następnie odparowuje alkohol izopropylowy i ogrzewa do temperatury 180°C celem zdyspergowania wytworzonego zagęszczacza zasadowego benzeosnostearynianu glinu w oleju. Dyspergowanie zagęszczacza prowadzi się w ciągu 0,5 godziny, utrzymując temperaturę 180°C, a następnie chłodzi. W temperaturze 120°C wprowadza się 1,5 kg dwuizooktylodwutiofosforanu cynku. Chłodzenie kontynuuje się do uzyskania temperatury 60°C. Wytworzony smar egalizuje się w tarczowym młynie koloidalnym przy szczelinie 0,1 mm. Tak uzyskany smar posiada penetrację w 25°C po ugniataniu 284 mm/10, temperaturę kroplenia 263°C, lepkość strukturalną przy 10 sek⁻¹ w temperaturze minus 50°C 10100 puazów, posiada żywotność w badaniu w łożysku tocznym 6204 przy 10000 obr/minutę w temperaturze 80°C (metoda FTMS 331.1.) 940 godzin.

Przykład III. Frakcje I i II wytworzone jak w przykładzie I komponuje się w stosunku 65 części frakcji I i 35 części frakcji II i poddaje rafinacji ziemią aktywną w ilości 6% wagowych w temperaturze 110°C, w ciągu 0,5 godziny, uzyskując rafinat z wydajnością 93,2% wagowych. Do tak wytworzonego rafinatu wprowadza się w temperaturze 75°C 0,3% wagowych 2,6 dwubutylo-p-krezolu oraz 0,003% wagowych metylopolisiloksanów, uzyskując olej do smarowania szybkoobrotowych łożysk o następujących własnościach: lepkość

kinematyczna w 50°C 10,3 cSt, wskaźnik lepkości 87, lepkość kinematyczna w temperaturze minus 20°C 520 cSt, temperatura krzepnięcia minus 55°C, temperatura zapłonu w tyglu zamkniętym 168°C, odporność na utlenianie w obecności miedzi w temperaturze 180°C w ciągu 16 godzin przy przepływie powietrza 5 dm³/godzinę (PN-67/C-04080) – stosunek lepkości V_2/V_1 1,00, różnica pozostałości po koksovaniu C_2-C_1 0,10.

Przykład IV. Frakcję 4 wytworzoną jak w przykładzie I poddaje się procesowi hydrowyafinacji w temperaturze 300°C, przy ciśnieniu wodoru 47 ata wobec katalizatora kobalt–molibden osadzonego na tlenku glinu, uzyskując rafinat z wydajnością 98,6% wagowych. Wytworzony rafinat komponuje się w ilości 33 części wagowych z 67 częściami wagowymi adypinianu dwuizooktylowego o liczbie kwasowej 0,02 mg KOH/g oraz temperaturze zapłonu w tyglu otwartym 205°C. Do uzyskanego oleju wprowadza się w temperaturze 85°C (w procentach wagowych) 1% fenotiozyny, 0,5% fenylobetanaftyloaminy, 0,003% metylofenylosiloksanów oraz 1% wiskozatora polimetyloakrylanowego, uzyskując olej do silników turbodoładowych o własnościach: lepkość kinematyczna w temperaturze 100°C 4,1 cSt, lepkość kinematyczna w temperaturze minus 40°C 10600 cSt, temperatura zapłonu w tyglu otwartym 207°C, temperatura krzepnięcia minus 61°C, liczba kwasowa 0,0018 mg KOH/g, pozostałość po spopieleniu 0,003% wagowych, odporność na utlenianie oraz działanie korodujące w temperaturze 200°C w ciągu 10 godzin, przy przepływie powietrza 3 dm³/godzinę wobec płytek ze stali ŁH13 i aluminium PA29C (PN-67/C-04080) – zmiana lepkości kinematycznej w temperaturze 100°C 9,2%, osady nierozpuszczalne w benzenie 0,04%, zmiana masy płytek 0,06 g/m², odporność na ścinanie, spadek lepkości kinematycznej w temperaturze 100°C 0,9%, skłonność do pienienia, objętość piany w cm³ w temperaturze 25°C 58, trwałość piany po 10 minutach 0, w temperaturze 90°C 14,7, trwałość piany po 10 minutach 0, w temperaturze 25°C po badaniu w temperaturze 90°C 63.

Przykład V. Frakcję 1 wytworzoną jak w przykładzie I poddaje się procesowi hydrowyafinacji w temperaturze 290°C przy ciśnieniu wodoru 41 ata wobec katalizatora kobalt–molibden osadzonego na tlenku glinu, uzyskując rafinat z wydajnością 98,7% wagowych. Wytworzony rafinat komponuje się z 40 częściami wagowymi oleju, uzyskanego z destylatu o zakresie wrzenia temperatur 290–395°C, przy 760 mm Hg z ropy parafinowej, poddanego odparafinowaniu rozpuszczalnikowemu, rafinacji selektywnej oraz rafinacji wodorem, o własnościach: lepkość kinematyczna w temperaturze 50°C 8,5 cSt, temperatura krzepnięcia minus 21°C, współczynnik stratności dielektrycznej w 90°C przy częstotliwości 50 Hz 0,01, uzyskując olej transformatorowy o własnościach: lepkość kinematyczna w temperaturze 20°C 28,3 cSt, lepkość kinematyczna w temperaturze 50°C 8,4 cSt, temperatura krzepnięcia minus 49°C, temperatura zapłonu w tyglu zamkniętym 152°C, współczynnik stratności dielektrycznej 0,008 w 90°C przy 50 Hz, odporność właściwa w 90°C $4 \cdot 10^{13}$ cm, napięcie przebicia 60 kV, odporność na utlenianie w 110°C w ciągu 96 godzin (PN-72/C-96058 p.3.6): liczba kwasowa 0,11 mg KOH/g, zawartość osadów 0,03% wagowych, współczynnik stratności dielektrycznej w 90°C przy 50 Hz 0,07.

Przykład VI. Frakcję 3 wytworzoną jak w przykładzie I poddano rafinacji 5% wagowymi stężonego kwasu siarkowego w temperaturze 45°C, w dwu porcjach po 2 i 3% wagowych. Po odpuszczeniu kwaśnego gudronu olej zneutralizowano wodnym roztworem ługu sodowego o stężeniu 66°Be, a następnie przemyto wodą o temperaturze 40°C oraz wysuszono ogrzewając do temperatury 120°C oraz przedmuchując azotem. Uzyskany olej poddano następnie rafinacji 4% wagowymi ziemi aktywnej w temperaturze 120°C w ciągu 0,5 godziny, uzyskując rafinat z wydajnością 87,4% wagowych. Do tak wytworzonego rafinatu wprowadzono w temperaturze 70°C 0,5% wagowych inhibitora 4,4-metyleno-bis- (2,6-dwubutylofenol), uzyskując olej grzewczy o następujących własnościach: lepkość kinematyczna w temperaturze 50°C 29,4 cSt, lepkość kinematyczna w temperaturze 200°C 0,92 cSt, lepkość kinematyczna w temperaturze 300°C 0,41 cSt, temperatura zapłonu w tyglu otwartym 238°C, temperatura krzepnięcia minus 43°C, ciepło właściwe w temperaturze 200°C 0,806 Kcal/kg°C, przewodnictwo cieplne w temperaturze 200°C 0,088 Kcal/m/h°C, odporność na utlenianie według metody PN-67/C-04080 w temperaturze 200°C w obecności miedzi przy przepływie powietrza 5 cm³/h przez okres 16 godzin: stosunek lepkości w 50°C V_2/V_1 1,31, różnica pozostałości po skoksowaniu C_2-C_1 0,49, badanie na aparacie Panel Cocking w temperaturze 300°C przy przepływie powietrza 15 cm³/godzinę przez okres 8 godzin: przyrost lepkości w 50°C 19,7%, przyrost masy płytki (osad na płytce) 0,0310 g.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób przerobu pozostałości podestylacyjnej z produkcji alkilobenzenu na smary lub oleje, wytworzonego przy wykorzystaniu znanych procesów alkilowania benzenu n-chloroparafinaami, z n a m i e n n y t y m, że odpadową pozostałość podestylacyjną uzyskaną po oddestylowaniu nieprzereagowanych substratów oraz monoalkilobenzenu z produktu alkilacji benzenu częściowo schlorowanymi n-parafinami, zawierającymi od 3 do 14% wagowych chloru, korzystnie 5 do 10% wagowych, poddaje się frakcjonowanej destylacji próżniowej, odbierając frakcje o współczynniku załamania światła n_D^{20} 1,55, korzystnie do 1,53, a uzyskane frakcje rafinuje się.