



УКРАЇНА

(19) UA (11) 33929 (13) A

(51) 6 C10M135/10, C10M159/24

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ВИСОКОЛУЖНОЇ СУЛЬФОНАТНОЇ ПРИСАДКИ ДО МАСТИЛЬНИХ ОЛИВ

(21) 99042459

(22) 29.04.1999

(24) 15.02.2001

(33) UA

(46) 15.02.2001, Бюл. № 1, 2001 р.

(72) Гашко Геннадій Павлович, Суховерхов Віктор  
Дмитрович, Первеев Валерій Федорович(73) Український науково-дослідний інститут наф-  
топереробної промисловості "НАСМА"

(57) 1. Спосіб одержання високолужної сульфона-  
тної присадки до мастильних олив взаємодією су-  
льфосполуки з гідроксидом кальцію і діоксидом ву-  
глецю в середовищі нафтової оливи та вуглевод-  
невого розчинника в присутності промотора, який  
включає попередню термообробку компонентів ре-  
акційної суміші при 60 - 100°C, наступну відгонку  
промотора і розчинника від продукту карбонатації і  
очистку одержаної присадки від механічних домі-  
шок та **відрізняється** тим, що попередній термоо-  
бробці піддають суміш гідроксиду кальцію з про-  
мотором і одержаний продукт змішують з рештою  
реакційних компонентів процесу карбонатації, який

ведуть до припинення поглинання діоксиду вугле-  
цю з наступним прогріванням маси при 60 - 100°C  
протягом 5-60 хвилин і подальшою завершальною  
обробкою одержаного продукту діоксидом вуглецю  
до досягнення заданої лужності.

2. Спосіб по п. 1, який **відрізняється** тим, що в  
якості вихідної сульфосполуки використовують  
нейтральний сульфонат кальцію або нейтральний  
сульфонат амонію або сульфокислоту.

3. Спосіб по п. 1, який **відрізняється** тим, що в  
якості промотора використовують суміш води і алі-  
фатичного спирту C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> взятих у співвідношенні  
1:3,3-6,0 відповідно.

4. Спосіб по п. 1, який **відрізняється** тим, що по-  
чаткову стадію процесу карбонатації ведуть, в  
присутності лужного сульфонату кальцію в кілько-  
сті 0,1-10% мас. на вихідну сульфосполуку.

5. Спосіб по п. 1 який **відрізняється** тим, що об-  
робку діоксидом вуглецю до припинення його пог-  
линання і наступне прогрівання реакційної маси  
повторюють принаймні ще один раз.

Винахід що заявляється стосується наф-  
тохімії, а конкретно – технології, одержання висо-  
колужних сульфонатних присадок до мастильних  
олив, які використовуються в карбюратора та ди-  
зельних двигунах внутрішнього згорання.

Широко відомі мийно-диспергувальні сульфо-  
натні присадки з різним рівнем лужності, яка зале-  
жить від вмісту мицелярного карбонату лужнозе-  
мельного металу (Mg, Ca, Ba), стабілізованого кар-  
бонатом того ж металу. Одержання сульфонат-  
них присадок з високим рівнем лужності (300 мГ  
КОН/г і більше), які при введенні у склад моторної  
оливи здатні забезпечити великий лужний резерв  
і, таким чином, - тривалий строк служби олив в  
двигунів, є актуальною і досить складною зада-  
чею [1].

Традиційна технологія одержання нафтових  
сульфонатів з надлишковою лужністю включає в  
себе нейтралізацію продуктів сульфування нафто-  
вої оливи розчином аміаку, обмінний розклад одер-  
жаного сульфонату амонію гідроксидом кальцію і  
наступну карбонатацію - обробку утвореного суль-  
фонату кальцію гідроксидом кальцію і діоксидом  
вуглецю в середовищі вуглеводневого розчинника

і в присутності промоторів (води і метаналу) з на-  
ступною відгонкою останніх та розчинника і очист-  
кою одержаної присадки від механічних домі-  
шок [2].

Недоліком відомого способу є мала швидкість  
обмінної реакції і процесу карбонатації, велика ви-  
трата реагентів.

В свій час було запропоновано проводити об-  
мінну реакцію сульфонату амонію з гідроксидом  
лужноземельного металу і карбонатацію в одну  
стадію з використанням в якості промоторів низь-  
комолекулярних карбонових кислот C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> і аміаку  
[3]. Ця пропозиція дозволила спростити технологію  
та підвищити продуктивність процесу, проте в та-  
кий спосіб не удавалось одержати присадку з луж-  
ністю більше 280 мГ КОН/г.

Відомий спосіб одержання високолужних суль-  
фонатних присадок [4] взаємодією нейтрального  
сульфонату кальцію з оксидом або гідроксидом  
кальцію і діоксидом вуглецю в середовищі вугле-  
водневого розчинника в присутності в якості про-  
мотора метанолу (карбонатація) який включає в  
себе попередню (перед введенням діоксиду вуг-  
лецю) термообробку суміші реакційних компонен-

тів при 60 - 100°C і очистку продукту такої обробки від осаду гідроксиду кальцію фільтрацією. Для забезпечення більш високого рівня лужності до продукту карбонатації додають свіжу порцію гідроксиду кальцію і додаткову кількість нейтрального сульфонату кальцію і вказану суміш піддають термообробці при 60 - 100°C. Одержаний продукт після відокремлення осаду гідроксиду кальцію знову обробляють діоксидом вуглецю.

Для нарощування рівня лужності одержуваної присадки описані стадії термічної обробки продукту карбонатації з додаванням свіжих порцій гідроксиду кальцію і сульфонату і наступної карбонатації вказаної суміші повторюють декілька разів до досягнення необхідної лужності. На кожному етапі реакційну масу перед обробкою діоксиду вуглецю очищують фільтруванням для видалення осаду  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , а продукт карбонатації продувають азотом для вилучення надлишку діоксиду вуглецю і утвореної реакційної води.

Для одержання готової присадки від продукту що одержаний на останній стадії карбонатації відганяють також метанол і вуглеводневий розчинник і проводять очистку від механічних домішок.

Відомий спосіб є найбільш близьким до заявленого за технічною сутністю і ефектом що досягається. Він забезпечує одержання сульфонатної присадки як із середньою лужністю, так і з дуже високою лужним числом (до 500 мГ КОН/г), але процес є складним, багатоступінчастим і таким, що передбачає двух-, а іноді багаторазові операції очистки проміжних продуктів від осадів гідроксиду кальцію та від надлишку двоокису вуглецю та води, що ускладнює технологічну схему та апаратурне оформлення.

Задача винаходу, що заявляється, полягає в спрощенні відомого способу одержання високолужної сульфонатної присадки взаємодією сульфосполуки з гідроксидом кальцію і діоксидом вуглецю в середовищі нафтової оливи та вуглеводневого розчинника і в присутності промотора, який включає попередню термообробку компонентів реакційної суміші при 60 - 100°C, наступну відгонку від продукту карбонатації промотора і розчинника і очистку одержаної присадки від механічних домішок.

Спосіб, що пропонується, відрізняється від прототипу тим, що попередній термообробці піддають не всі реакційні компоненти процесу карбонатації, а тільки суміш гідроксиду кальцію з промотором, і після змішування з рештою компонентів (сульфосполука і вуглеводневий розчинник) одержану суміш (без попереднього відокремлення осаду гідроксиду кальцію) обробляють діоксидом вуглецю до припинення його поглинання з наступним прогріванням реакційної маси при 60 - 100°C протягом 5-60 хвилин і подальшою завершальною обробкою одержаного продукту діоксидом вуглецю до одержання заданої лужності.

В якості вихідної сульфосполуки можуть бути використані як нейтральний сульфонат кальцію, так і нейтральний сульфонат амонію або сульфокислота.

В якості промотора рекомендується використовувати суміш води і аліфатичного спирту  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ , взятих у співвідношенні 1:3,3-6,0 відповідно.

Процес можна прискорити, якщо початкову стадію карбонатації проводити в присутності невеликої кількості (0,1-10% мас) лужного сульфонату, який містить в собі міцелярний карбонат кальцію. З цією метою можна використовувати або готову присадку попереднього циклу виробництва, або товарну присадку, наприклад, сульфонатну присадку C-150; C-300 та ін.

Для одержання сульфонатної присадки з дуже високою лужністю (400 мГ КОН/г і вище) обробку діоксидом вуглецю до припинення його поглинання і наступне прогрівання реакційної маси повторюють декілька разів, принаймні ще один раз.

Нижче на конкретних прикладах здійснення винаходу, що заявляється, наочно показано, що внесені в технологію відомого способу зміни: попереднє прогрівання гідроксиду кальцію в суміші із застосованим промотором і ступінчасте проведення процесу обробки реакційної маси діоксидом вуглецю з преривистим нагріванням в режимах, вказаних у формулі, дозволяють значно спростити процес, який може бути здійснений безперервно в одному реакторі з виключенням притаманних прототипу стадій очистки проміжних продуктів і неминучих при цьому перевантажувань реакційної маси на фільтри і знову в реактор.

Таким чином, поставлена задача розв'язана з досягненням необхідного технічного результату.

Приклад 1. Процес одержання присадки проводять в 4-х горлій колбі-реакторі з прилаштованими мішалкою, термометром, системою подачі і барботування вуглекислого газу і запірним пристроєм для запобігання його проскоку. Колбу-реактор розміщують на водяній бані з регульованим нагріванням. Як вихідні сульфосполуки використовують напівпродукт виробництва сульфонатної присадки: нафтові алкіл-аріл-сульфокислоти з М.М. 600-650 та кч. 93,4 мГ КОН/г і продукти їх нейтралізації -амонійні та кальцієві солі цих кислот.

В реактор завантажують 26,4 г гідроксиду кальцію, 34,2 мл етанолу і 8 мл води. Суміш при перемішуванні нагрівають до 650 і витримують при цій температурі біля 30 хвилин. Потім додають 50,0 г нейтрального сульфонату кальцію, розчиненого в 100 мл бензину (фракція 80-100°C). При температурі 45°C починають барботувати вуглекислий газ, пропускаючи його до припинення поглинання. Відключають подачу вуглекислого газу суміш нагрівають до 65-700 протягом біля 30 хвилин. Після цього, знизивши температуру до 30-400, відновлюють подачу вуглекислого газу і продовжують її до повного поглинання визначеної розрахунковим шляхом кількості вуглекислоти, яка необхідна для досягнення заданої лужності присадки (в даному прикладі 5,9 г).

Після цього, центрифугують реакційну суміш, осад відкидають, а надосадову рідину звільняють від розчинника і промотора (бензину спирту і води) шляхом відгонки у вакуумі.

Одержують присадку з лужністю 298/4 мГ КОН/г в кількості 55,6 г.

Приклад 2. В реактор завантажують 19,8 г гідроксиду кальцію, 380 мл ізопропілового спирту і 8 мл води. Після перемішування нагрівання до  $75 \pm 5^\circ\text{C}$  і витримання при цій температурі біля 30 хвилин в реактор вносять 500 г сульфонату амо-

нію і 20 г середньолужного сульфонату кальцію (присадки С-150 з лужністю 145 мГ КОН/г), розчинений в 100 мл бензину (фракція 120 - 130°C). Температуру суміші знижують до 50±5°C і починають пропускати в реакційну суміш вуглекислий газ. Після подачі приблизно 2/3 його розрахованої кількості поглинання практично припиняється. Вміст реактора нагрівають до 75±5°C протягом 10-15 хвилин, а потім охолоджують до 45±5°C і відновлюють барботаж діоксиду вуглецю, який продовжують до повного витрачення його розрахованої кількості (6,3 г).

Очистку готової присадки виконують так само, як і в прикладі 1. Одержують 58,2 г присадки з лужністю 350,1 мГ КОН/г.

Приклад 3. В реактор завантажують 24,1 г гідроксиду кальцію 30 мл ізобутанолу і 5 мл води. Після 30-ти хвилинного нагрівання до 95°C при перемішуванні в реактор вносять 50,0 г сульфокислоти і 3,0 г високолузжого сульфонату кальцію (присадки С-300). Після зниження температури до 55° починають борботування вуглекислого газу. Коли поглинання вуглекислоти припиняється реакційну суміш піддають температурній обробці при 90±5°C протягом 30 хвилин. Після охолодження до температури 75°C відновлюють барботування діоксиду вуглецю і продовжують його до повного поглинання розрахованої кількості (7,5 г). В процесі обробки температура реакційної суміші самодовільно знизилась до 35°C. Подальшу обробку здійснювали так само, як і в попередніх прикладах.

Одержують продукт (60,7 г) з лужністю 376,8 мГ КОН/г. Приклад 4. В реактор завантажують 26,4 г гідроксиду кальці 20 мл метанола і 6,0 мл води. Суміш перемішують і нагрівають приблизно до 50°C протягом 30 хвилин. Після цього в реактор вносять 50,0 г нейтрального сульфонату кальції і 2,0 г сульфонатно присадки одержаної по прикладу 1, розчинені в бензині. Температура реакційної суміші при цьому знижується до 40±5°C після чого пропускають двоокис вуглецю до припинення його поглинання. Для відновлення погли-

нання вуглекислого газу проводять нагрівання вмісту реактора до 50°C протягом 30 хвилин з наступним зниженням температури до 35±5°C і відновленням барботації CO<sub>2</sub>. Таким чином, досягається поглинання 6,8 г вуглекислого газу.

Для введення в реакцію останньої кількості CO<sub>2</sub> (із розрахунку загальної кількості 7,9 г) вміст реактора ще раз нагрівають до 50°C і після витримання при цій температурі протягом 30 хвилин та охолодження до 35°C відновляють барботаж CO<sub>2</sub>.

Після обробки одержаного продукту, як описано в прикладі 1 одержують 60,1 г присадки з лужністю 408,3 мГ КОН/г.

Для оцінки властивостей одержаної присадки готували розчини зразків за прикладами № 1-4 у нафтовій оливі марки М-11 та проводили випробування за стандартними методиками.

Мийні властивості визначали за ГОСТ 5726-68 на установці ПЗВ, варіант "В", диспергувальну здатність оцінювали методом "оливна пляма" за ТУ 38 УРСР 201348-80, п. 4.5, стабільність за аракційним періодом арактери ення визначали за ГОСТ 11063-77 на приладі ДК-НАМИ за 35 годин.

Дані випробувань наведені в таблиці.

Як показують дані, наведені в таблиці, винахід, що запалюється, дозволяє при значному спрощенні процесу одержати присадку, яка задовільноє сучасним вимогам за основними характеристиками.

Джерела інформації.

1. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Справочн. изд. под ред. В.М. Школьников. - М.: "Химия" 1989 г. - С. 368-373.
2. Улучшение качества смазочных масел и присадок, Труды ВНИИНП. - М.: "Химия", 1976. - вып. Х1У изд. - С. 77-80.
3. Авт.св. СССР 502980 кл С 10 М 1/40 1976 г.
4. Патент США 5332514 кл. С 10 М 135/10.

Таблиця

Показчик	Концентрація присадки в оливі М-11, %	Зразки присадок за прикладами №			
		1	2	3	4
Мийні властивості за ПЗВ. бали.....	2,5	0,5	1,0	1,0	0,5
Диспергувальна здатність ДС <sub>250</sub>	2,5	90	92	95	98
Кількість осаду на приладі ДК-НАМИ за 35 годин, %.....	3,0	0,5	0,5	0,5	0,5

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)  
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26  
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку \_\_\_\_\_ 2001 р. Формат 60х84 1/8.  
Обсяг \_\_\_\_\_ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. \_\_\_\_\_

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.  
(044) 268-25-22