



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57645

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 24.V.1967 (P 120 738)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.VII.1969

Kl. 23 c, 1/01

MKP C 10 m , 3/20

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Alina Łobarzewska, doc. inż. Bolesław Mielnik

Właściciel patentu: Instytut Lotnictwa, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania smarowego oleju syntetycznego typu estrów kompleksowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania smarowego oleju syntetycznego typu estrów kompleksowych przez estryfikację glikolu polietylenowego lub polipropylenowego kwasami jednokarboksylowymi, stanowiącymi mieszaninę syntetycznych kwasów tłuszczowych oraz kwasami dwukarboksylowymi.

Znane są sposoby otrzymywania smarowych olejów syntetycznych typu estrów kompleksowych polegające na estryfikacji poliglikoli kwasami jedno- i dwukarboksylowymi, będącymi indywidualami chemicznymi. W wyniku tej reakcji otrzymuje się olej o korzystnych właściwościach fizyko-chemicznych. Jednak wyodrębnienie określonych kwasów jednokarboksylowych związane jest z koniecznością stosowania specjalnej aparatury i dużym nakładem pracy.

Stwierdzono, że smarowy olej syntetyczny o korzystnych właściwościach fizyko-chemicznych można otrzymać stosując do reakcji estryfikacji poliglikoli frakcję syntetycznych kwasów tłuszczowych o liczbie kwasowej 420—500 mg KOH/g, wrzącą w temperaturze 80—110°C przy 10 mm Hg, oraz kwas dwukarboksylowy. Zastosowanie zamiast wydzielonych indywidualów chemicznych, lub też poszczególnych kwasów otrzymywanych na drodze chemicznej wymienionej mieszaniny kwasów tłuszczowych, stanowiących frakcję wydestylowaną z lekkich kwasów tłuszczowych będących przedgonem przy produkcji wyższych kwasów tłuszczo-

2

wych otrzymywanych przez utlenianie parafiny, pozwala uzyskać w sposób prosty syntetyczny olej smarowy o drobnych właściwościach.

Syntetyczny olej smarowy otrzymuje się przez estryfikację glikolu polietylenowego



w którym $13 > n \geq 1$, lub polipropylenowego $\text{HO}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n\text{H}$, w którym $16 > n \geq 1$, wyżej podaną frakcją kwasów tłuszczowych wobec kwaśnego katalizatora na przykład kwaśnego siarczanu sodowego czy potasowego lub kwasu paratoluenosulfonowego wobec rozpuszczalnika, na przykład ksylenu czy benzyny, pod normalnym ciśnieniem w temperaturze wrzenia mieszaniny reagującej.

Po oddestylowaniu wraz z rozpuszczalnikiem tworzącej się w czasie reakcji estryfikacji wody, do oziębionego produktu dodaje się kwas dwukarboksylowy o wzorze $\text{HOOC}-(\text{CH})_n-\text{COOH}$, gdzie $10 \geq n \geq 4$, i nową porcją katalizatora i ponownie ogrzewa pod normalnym ciśnieniem do temperatury około 175°C.

Po oziębieniu dodaje się ponownie rozpuszczalnik i niewielki nadmiar wyżej podanej frakcji kwasów tłuszczowych, po czym mieszaninę reagującą utrzymuje się w temperaturze wrzenia aż do oddestylowania wraz z rozpuszczalnikiem wytworzonej w czasie reakcji wody. Otrzymany surowy ester rozcieńcza się rozpuszczalnikiem, po czym zobojętnia się roztworem wodorotlenku sodowego lub węgla-

nu sodowego, następnie przemycia wodą destylowaną do momentu, kiedy woda z przemycia będzie miała odczyn obojętny. Następnie pod normalnym ciśnieniem oddestylowuje się dodany rozpuszczalnik, po czym pod zmniejszonym ciśnieniem usuwa się lotne produkty reakcji.

Z otrzymanego oleju bazowego, po dodaniu inhibitorów utleniania takich jak: fenotiazyna, oktylofenotiazyna, p,p'-dwumetoksydwufenyloamina lub też mieszanin tych inhibitorów, uzyskuje się olej smarowy mogący pracować w temperaturach powyżej 200°C. Uzyskana kompozycja olejowa ma korzystne właściwości lepkościowo-temperaturowe, temperaturę krzepnięcia -50°C, temperaturę zapłonu powyżej 220°C.

W przypadku zastosowania dodatków poprawiających właściwości smarne takich jak: alkilodwutiofosforany, estry dwualkilolsantogenoetylowe czy dwusiarczki dwubenzylu otrzymuje się oleje o wysokiej odporności na naciski.

Przykładowo podano otrzymywanie trzech olejów bazowych.

Przykład I: 1600 g glikolu polietylenowego 200; 930 g frakcji kwasów tłuszczowych o liczbie kwasowej 420—500 mg KOH/g, wrzącej w temperaturze 80—110°C przy ciśnieniu 10 mm Hg, otrzymanej z mieszaniny lekkich kwasów tłuszczowych — przedgonu przy produkcji syntetycznych kwasów tłuszczowych dla przemysłu tłuszczowego; 20 g kwaśnego siarcznanu sodowego i 500 g ksylenu umieszczono w kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło, nasadkę destylacyjną z chłodnicą Liebiga oraz termometr.

Zawartość kolby ogrzewano do wrzenia przez 3 godziny; w tym czasie oddestylował ksylen z wodą. Po ostudzeniu dodano: 580 g kwasu adypinowego i 20 g kwaśnego siarcznanu sodowego. Zawartość kolby ogrzewano do temperatury 180°C przez 5 godzin, po czym ponownie dodano: 150 g frakcji kwasów tłuszczowych i 300 g ksylenu. Za-

W tym czasie (około 4 godzin) oddestylował rozpuszczalnik z wodą, a temperatura wzrosła do 180°C. Otrzymany surowy ester rozpuszczono w mieszaninie toluenu z propanolem, po czym zobojętniono 5% roztworem wodorotlenku sodowego, a następnie przemyciło wodą destylowaną aż do uzyskania obojętnego odczynu wody po przemyciu. Następnie oddestylowano pod normalnym ciśnieniem rozpuszczalnik, po czym wygrzewano otrzymany olej bazowy pod ciśnieniem 3 mm Hg w czasie 3 godzin w temperaturze 150°C. Otrzymano 1610 g czystego oleju bazowego I.

Przykład II: W sposób podany w przykładzie I ogrzewano 120 g glikolu polietylenowego 300, 46,4 g frakcji kwasów tłuszczowych opisanych w przykładzie I, 1 g kwaśnego siarcznanu sodowego i 50 g ksylenu. Do otrzymanej mieszaniny dodano następnie: 29,2 g kwasu adypinowego i 1 g kwaśnego siarcznanu sodowego i ogrzewano dalej, po czym znowu dodano: 7,5 g frakcji kwasów tłuszczowych i 30 g ksylenu. Po zobojętnieniu i przemyciu otrzymano 105 g oleju bazowego II.

Przykład III: W sposób podany w przykładzie I ogrzewano 400 g glikolu polipropylenowego 400, 123 g frakcji kwasów tłuszczowych opisanych w przykładzie I, 5 g kwaśnego siarcznanu potasowego i 150 g ksylenu; do otrzymanej mieszaniny dodano następnie 73,5 g kwasu adypinowego i 5 g kwaśnego siarcznanu potasowego i ogrzewano dalej, po czym znowu dodano 12,3 g frakcji kwasów tłuszczowych i 100 g ksylenu. Po zobojętnieniu i przemyciu otrzymano 450 g oleju bazowego III.

W poniższej tablicy zestawiono podstawowe właściwości fizyko-chemiczne olejów bazowych otrzymanych sposobem według wynalazku, obecnie produkowanego syntetycznego oleju lotniczego AW-38 oraz wymagania na syntetyczne oleje lotnicze według normy angielskiej DERD 2487.

Właściwości fizyko-chemiczne	Oleje bazowe otrzymane sposobem według wynalazku			Lotniczy olej syntetyczny AW-38	Wymaganie stawiane lotniczemu olejowi syntetycznemu wg normy DERD 2487
	I	II	III		
Lepkość kinematyczna w cSt					
w temperaturze 100°C	7,3	9,3	10,1	3,7—4,5	> 7,5
„ 50°C	23,2	30,7	31,0	—	< 39
„ —30°C	5038	9050	11,200	< 1500	< 13000
Temperatura krzepnięcia w °C	—50	—50	—51	—50	nie normuje
Temperatura zapłonu w °C	221	227	230	195	> 215

Jak wynika z powyższego zestawienia uzyskane oleje bazowe mają właściwości lepkościowo-temperaturowe odpowiadające normie angielskiej. W porównaniu z obecnie produkowanym olejem są lepsze w zakresie własności lepkościowych. Lep-

kość oleju AW-38 jest uzyskana przez dodanie do oleju bazowego o lepkości kinematycznej w 100°C -2,3 cSt, dodatku zagęszczającego w ilości do 3,8%.

Aby z obecnie stosowanego oleju bazowego uzyskać olej o lepkości około 7 cSt należałoby zasto-

sować dodatki zagęszczające w ilości powyżej 6%. Tak duża ilość dodatku wiskozowego jest niekorzystna z uwagi na to, że wydziela się on na częściach silnika, a ponadto ulega depolimeryzacji wskutek występowania sił ścinających w warunkach eksploatacji, co prowadzi do obniżenia jakości oleju i tym samym ogranicza zakres jego stosowania. Natomiast oleje według wynalazku posiadają korzystną lepkość bez dodawania dodatków zagęszczających.

Temperatura zapłonu uzyskanych olejów bazowych znacznie przekracza temperaturę dopuszczalną przez normę angielską, jest również znacznie wyższa od temperatury zapłonu obecnie stosowanego oleju. Parametr ten jest istotny dla bezpieczeństwa lotu. Temperatura krzepnięcia uzyskanych olejów bazowych odpowiada temperaturze krzepnięcia obecnie produkowanego oleju. Zestawy olejowe uzyskane z oleju bazowego otrzymanego sposobem według wynalazku wykazuje zadawalającą odporność termiczną.

Olej zestawiony z oleju bazowego I z zastosowaniem: a) 0,5% fenotiazyny i 0,5% p,p-dwumetoksydwufenylenoaminy, badany w temperaturze 280°C w czasie 22 godzin, w atmosferze azotu wykazuje spadek lepkości o 2,3%; b) 0,5% fenotiazyny i 0,5% fenylonaftyloaminy wykazuje w takich samych warunkach spadek lepkości 3,1%.

Natomiast obecnie produkowany olej wykazuje przeciętnie spadek lepkości —18 — 22%. Zmiana lepkości dopuszczalna normą na olej AW-30 wynosi 10—23%. Powodem małej odporności termicznej obecnie produkowanego oleju są dodatki typu

wiskozatorów podwyższającego lepkość oleju bazowego.

W porównaniu z normą angielską uzyskane zestawy olejowe wykazują również zadawalającą odporność, bowiem norma DERD 2487 dopuszcza zmiany lepkości kinematycznej po odporności termicznej w granicach $-10 \div +20\%$.

Wprowadzenie do oleju bazowego inhibitorów utleniania oraz 2% estru dwuamylksantogenoetylenowego pozwala na uzyskanie oleju o dobrych właściwościach smarnych. Badany na maszynie czterokulowej ma średnicę skazy 0,82 mm przy obciążeniu 140 kG, a obciążenie zespawania powyżej 240 kG.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania smarowego oleju syntetycznego typu estrów kompleksowych na drodze estryfikacji poliglikoli kwasami jedno- i dwukarboksylowymi, **znamienny tym**, że estryfikacji kwasami jedno- i dwukarboksylowymi poddaje się glikol polietylenowy o wzorze $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, w którym $13 \geq n \geq 1$ lub glikol polipropylenowy o wzorze $\text{HO}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n\text{H}$, w którym $16 \geq n \geq 1$, przy czym jako kwasy jednokarboksylowe stosuje się mieszaninę syntetycznych kwasów tłuszczowych w postaci frakcji kwasów tłuszczowych oddestylowanych z przedgonu, uzyskiwanego przy produkcji kwasów tłuszczowych na drodze utleniania parafiny, o liczbie kwasowej 420—500 mg KOH/1 g, wrzącą w temperaturze 80—110°C przy ciśnieniu 10 mm Hg.



Dokonano jednej poprawki