



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

238925

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 10 M 109/02

/22/ Prihlášené 08 12 83

/21/ PV 9190-83

(40) Zverejnené 15 05 85

(45) Vydané 16 03 87

(75)
Autor vynálezu

RENDKO TIBOR ing., ŠTOVČÍKOVÁ IRENA ing., PRIEVIDZA,
MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc., NOVÁKY, KAVALA MIROSLAV ing. CSc.,
MIKEŠTÍK ANTONÍN ing., PRIEVIDZA

(54) Spôsob výroby komponentov pre hydraulické a/alebo brzdomé kvapaliny

Komponenty pre hydraulické a/alebo brzdomé kvapaliny esterového typu, použité v hydraulických systémoch mechanizmov alebo bŕzd motorových vozidiel sa vyrábajú esterifikáciou vedľajších produktov z výroby cyklohexanónu. Tieto sú pestrou zmesou kyselín, esterov a polyesterov, esterifikujú sa jednomocným alkoholom o počte uhlíkov C₁ až C₄ pri teplote 80 až 300 °C za katalytického účinku silných minerálnych kyselín a/alebo aromatických sulfokyselín a tlaku 0,1 až 4,0 MPa. Z esterifikačného produktu sa získa destiláciou za zníženého tlaku esterová frakcia, ktorá sa preesterifikuje hydroxylzúčeninou obsahujúcou 1 až 4 hydroxylové skupiny a s počtom atómov uhlíka 2 až 200 pri teplote 80 až 250 °C. Nezreagovaná hydroxylzúčenina sa po skončení preesterifikácie oddelí od komponenty destiláciou.

Vynález sa týka spôsobu výroby komponentov pre hydraulické a/alebo brzdové kvapaliny esterového typu technicky nenáročným spôsobom, pri ktorom sa využívajú doposiaľ málo využívané vedľajšie produkty z organických výrob.

Od hydraulickej kvapaliny sa dnes vyžaduje hlavne vyhovujúci viskozitný index v rozsahu teplôt -40 až 200 °C a teplotná oxidačná stálosť aspoň do 230 °C. Okrem toho takáto kvapalina nesmie korodovať konštrukčné zliatiny, rozpúšťať kaučukové výrobky, "gumu", musí mať dostatočnú mastiacu schopnosť, nesmie v oblasti pracovnej peniť a tvoriť zákaly. Okrem ešte ďalších vlastností, sa tiež požaduje, aby bola nehorľavá a netoxická.

Ako hydraulické a brzdové kvapaliny sa používajú rôzne zmesi kvapalín, ktoré majú uvedené vlastnosti. V prevládajúcej miere sa dnes vo svete používajú na tento účel zmesi na báze alkylénglykolov a ich vyšších monoalkyléterov /NSR zverej. spis 2 305 918, ZSSR pat. 318 620/.

Od glykoléterových hydraulických kvapalín sa však už začína upúšťať pre ich hydrofilnosť. Vlhkosť, ktorá sa totiž do hydraulického systému dostáva z ovzdušia spôsobuje zníženie teploty varu brzdovej kvapaliny, a tým ju znehodnocuje.

V ostatnom období sa úspešne nahrádzajú glykoléterové brzdové kvapaliny zmesami, kde sú hlavné zložky silikónové oleje /ZSSR autorské osvedčenie 255 470; USA pat. 4 019 997; NSR zverej. spis 2 430 954/ alebo estery kyseliny boritej /Franc. zverej. spis 2 122 540, NSR zverej. spis 2 525 403/.

Okrem silikónových olejov a boritanov, ktorú sú zatiaľ pomerne drahé sa úspešne uviedli aj zmesi na báze esterov pripravených esterifikáciou dikarboxylových, ale aj monokarboxylových kyselín monoalkylglykolétermi.

Tieto kvapaliny neobsahujú vzdušné vlhkosť a spĺňajú aj po iných stránkach najprísnějšíe kvalitatívne kritéria pre brzdové a hydraulické kvapaliny /V. Brit. pat. 1 083 324; NSR zverej. spis 2 021 779/. Avšak nevýhodou týchto hydraulických kvapalín je pomerne vysoká náročnosť viacstupňovej prípravy základných esterov, a tým aj ich cena.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby komponentov pre hydraulické a/alebo brzdové kvapaliny na báze destilačných zvyškov z rektifikácie reakčného produktu z výroby cyklohexanolu a/alebo cyklohexanónu katalytickou oxidáciou cyklohexánu, charakterizovaných obsahom esterov v rozsahu esterového čísla 100 až 500 mg KOH.g^{-1} a obsahom hydroxylových skupín 0 až 10 % hmot. uskutočňuje tak, že na destilačný zvyšok sa pôsobí jednosýtnym alkoholom s počtom uhlíkov C_1 až C_4 v molekule, alebo ich zmesou, s výhodou za katalytického účinku silných minerálnych kyselín, s výhodou kyselina sírová alebo trihydrogénfosforečná a/alebo aromatických sulfokyselín, s výhodou p-toluénsulfónová, naftalénsulfónová pri teplote 80 až 300 °C, pričom z reakčného produktu po oddestilovaní hlavne reakčnej vody a nezreagovaného alkoholu sa destiláciou za zníženého tlaku oddelí frakcia s teplotou varu 80 až 140 °C, počítané pri tlaku 1,3 kPa a takto získaná frakcia sa preesterifikuje hydroxyzlúčeninou alebo zmesou hydroxyzlúčenín s 1 až 4 hydroxylovými skupinami v molekule a s počtom uhlíkov C_2 až C_{200} , s výhodou za katalytického účinku známeho esterifikačného katalyzátora, pri teplote 80 až 250 °C, pričom vznikajúce nižšievrúce zlúčeniny sa kontinuálne oddestilovávajú z reakčnej zmesi a po ukončení reakcie sa nezreagovaná hydroxyzlúčenina alebo zmes hydroxyzlúčenín oddelí od produktu destiláciou.

Výhodou spôsobu výroby komponentov pre hydraulické a/alebo brzdové kvapaliny podľa tohto vynálezu je technická jednoduchosť, pričom na výrobu možno využiť bežné esterifikačné zariadenia.

Ďalšou výhodou sú veľmi dobré technické parametre komponentov. Vyššou teplotou varu

sa vrovna súčasne vyrábaným špičkovým výrobkom tohto druhu vo svetovom meradle. V neposlednom rade, výhodou je vysoké technicko-ekonomické zhodnocovanie vedľajších produktov z výroby cyklohexanónu a cyklohexanolu, ktoré sú nízko zhodnocovaným vedľajším produktom, lebo sa zhodnocujú len ako palivo.

Surovinou na výrobu komponentov pre hydraulické a/alebo brzdové kvapaliny podľa tohto vynálezu sú vedľajšie produkty, spravidla izolované ako destilačný zvyšok z destilácie, resp. rektifikácie z výroby cyklohexanónu, spravidla katalytickou oxidáciou cyklohexánu.

Pozostávajú hlavne zo zmesi monokarboxylových a dikarboxylových kyselín, hydroxykyselín a ketokyselín, esterov, polyesterov uvedených kyselín a cyklohexanolu. Ďalej sú prítomné vnútorné estery - laktóny v monomérskej forme, ale aj ako diméry a vyššie.

Približný celkový obsah monokarboxylových kyselín /kyseliny: maslová, kaprónová, valérová, enantová a ďalšie/ je 23 % hmot., hydroxykyselín /gama-hydroxymaslová, delta-hydroxyvalerová, epsilon-hydroxykaprónová a ďalšie/ okolo 17 % hmot.

Obsah kyseliny epsilon-ketoenantovej okolo 15 % hmot. dikarboxylových kyselín /kyseliny: jantárová, glutárová, adipová/ okolo 10 % hmot. esterov /valeran cyklohexylnatý, kaprónan cyklohexylnatý, glutaran dicyklohexylnatý, adipan cyklohexylnatý a ďalšie/ približne 7 % hmot., laktónov /laktón kyseliny hydroxymaslovej, hydroxykaprónovej, hydroxyvalerovej/ okolo 3 % hmot.

Okrem toho obvykle obsahujú rozpustenú vodu /4 až 8 % hmot./ a prímеси zlúčenín prvkov /Co, Fe, Ni, Ti, Zn, Cu, Hg, Ca/. V prvom stupni sa esterifikácia destilačných zvyškov uskutočňuje pôsobením jednomocného alkoholu o počte uhlíkov 1 až 4.

Môže to byť metanol, etanol, n-propanol, izopropylalkohol, n-butanol a izobutanol. Najvhodnejší je však metanol. Možno aplikovať aj zmesi uvedených alkoholov. Druhý stupeň esterifikácie - preesterifikáciu frakcie obsahujúcej prevažne nižšie alkylestery monokarboxylových a dikarboxylových kyselín možno uskutočniť jednomocnými alebo viacmocnými alkoholmi s počtom uhlíkov 2 až 200, ako butanol, izooktanol, etylénglykol, dietylénglykol, 2-etylhexanol, propylénglykol, pentaerytritol, glycerol, trimetylolpropán, polyetylénglykoly, polypropylénglykoly. Ďalej možno esterifikovať aj do rôzneho stupňa etoxylovaným, resp. propoxylovaným alkoholom C_2 až C_{20} .

K najvhodnejším zlúčeninám na preesterifikáciu patria monoalkylétery etylénglykolu a propylénglykolu, ktoré majú jednu voľnú -OH skupinu, ako napr.: etylénglykolmonometyléter, dietylénglykolmonometyléter, trietylénglykolmonometyléter, etylénglykolmonoetyléter, dietylénglykolmonoetyléter, trietylénglykolmonoetyléter, etylénglykolmonobutyléter, dietylénglykolmonobutyléter, trietylénglykolmonobutyléter, propylénglykolmonoetyléter a dipropylénglykolmonoetyléter.

Esterifikácia podľa tohto vynálezu sa uskutočňuje dvojstupňovo tak, že v prvom stupni reaguje nižší alifatický alkohol C_1 až C_4 v mólom nadbytku v pomere k obsahu karboxylových a alkylesterových skupín v destilačných zvyškoch z výroby cyklohexanónu za normálneho alebo zvýšeného tlaku pri teplote 80 až 300 °C.

Po ukončení reakcie sa z reakčného produktu známymi postupmi oddelí nezreagovaný alkohol s reakčnou vodou, ďalej sa oddelí frakcia vzniknutých esterov. Keď sa prvostupňová esterifikácia uskutočňuje nepretržitým postupom v esterifikačnej kolóne, potom reakčná voda spolu s nezreagovaným nadbytočným alkoholom odchádza najčastejšie hlavou kolóny a vzniknuté estery spodom kolóny.

Esterová frakcia sa v druhom stupni preesterifikuje zlúčeninou obsahujúcou jednu alebo viac hydroxylových skupín, najvhodnejšie glykolovým éterom o molekulovej hmotnosti 76 až

210 pri teplote 120 až 250 °C, obvykle za prefukovania reakčnej banky inertným plynom ako dusíkom, argónom alebo oxidom uhličitým. Na urýchlenie prvostupňovej, ale aj druhostupňovej esterifikácie sa môže použiť esterifikačný, či preesterifikačný katalyzátor, ktorým môžu byť silné minerálne kyseliny /kyselina sírová, kyselina trihydrogénfosforená/, ďalej organické sulfokyseliny /kyselina benzénsulfónová, kyselina p-toluénsulfónová a kyselina naftalénsulfónová/.

Na uskutočnenie spôsobu podľa tohto vynálezu sa ako esterifikačné katalyzátory môžu použiť iónomeniče, anhydridy a acylhalogenidy kyselín, zlúčeniny bóru, zinku, horčíka. Z hľadiska účinnosti a kvality produktu sú zvlášť vhodné ako katalyzátory esterifikácie, či preesterifikácie a polyesterifikácie zlúčeniny lítia /napr. hydroxid lítny/, titánu /napr. tetrabutyltitanát/, fosforu /napr. fosforan sodný, ktorý súčasne bráni tmavnutiu produktu/, cínu, antimónu, germánia, uránu, kobaltu, mangánu a molybdénu.

Počas preesterifikácie sa z reakčnej zmesi oddeľuje reakciou uvoľnený nižší alkohol C₁ až C₄, použitý na esterifikáciu v prvom stupni. Tento sa najčastejšie použije opätovne na esterifikáciu destilačných zvyškov z výroby cyklohexanolu a cyklohexanónu.

Po ukončení preesterifikácie a/alebo polyesterifikácie sa destiláciou oddelí z reakčného produktu nezreagovaný alkohol, ktorý sa spravidla takisto recykluje.

Spôsob výroby podľa tohto vynálezu sa uskutočňuje diskontinuálne, ale možno ho realizovať aj polopretržite alebo kontinuálne. Je možné viesť prvý stupeň esterifikácie kontinuálne a druhý stupeň preesterifikácie diskontinuálne alebo opačne.

Komponenty pre hydraulické a/alebo brzdové kvapaliny vyrobené podľa tohto vynálezu možno použiť na prenos sily v hydraulických systémoch buď samotné, ale častejšie v zmesi s inými kvapalinami a prísadami, ktoré zlepšujú požadované vlastnosti.

Ďalšie podrobnosti, ako aj výhody spôsobu výroby podľa tohto vynálezu sú zrejmé z príkladov.

P r í k l a d 1

Do rotačného autoklávu o objeme 5 dm³ sa naváži 1 000 g metanolu a 1 300 g vedľajších produktov - tmavohnedých destilačných zvyškov z výroby cyklohexanónu a cyklohexanolu oxidáciou cyklohexánu s takouto charakteristikou: číslo kyslosti = 269,2 mg KOH/g; číslo zmydelnenia = 416,2 mg KOH/g; brómové číslo = 20,9 g Br₂/100 g; OH = 5,7 % hmot.; voda = 4,6 % hmot.; hustota pri 20 °C = 1 137 kgm⁻³; dynamická viskozita pri 20 °C = 268,7 mPa.s.

Autokláv sa vyhreje na reakčnú teplotu 220 °C a pri pretlaku 5,7 MPa reaguje zmes dve hodiny. Po ukončení prvostupňovej esterifikácie sa získaný reakčný produkt podrobí destilácii za atmosférického tlaku, pričom sa oddelí nezreagovaný metanol a reakčná voda.

Potom sa za zníženého tlaku oddestiluje frakcia s teplotou varu 80 až 140 °C/1,3 kPa v množstve 620 g, obsahujúca prevažne metylestery monokarboxylových a dikarboxylových kyselín. Frakcia má takéto vlastnosti: číslo kyslosti = 7,64 mg KOH/g; číslo zmydelnenia = 459,7 mg KOH/g; OH = 5,6 % hmot.

Do esterifikačnej banky o objeme 3 dm³ sa naváži 400 g esterovej frakcie získanej v prvostupňovej esterifikácii, 450 g etylénglykolmonobutyléteru, 1 7 g tetrabutyltitanátu a 1,5 g fosforanu sodného.

Za stáleho miešania sa nechá zmes reagovať počas 10 hodín pri teplote 90 až 145 °C za súčasného prefukovania reagujúcej zmesi dusíkom. Počas reakcie sa kontinuálne oddestilováva z esterifikačnej banky 288 g zmesi metanol - etylénglykolmonobutyléter. Po ukončení

reakcie sa oddestiluje za zníženého tlaku /2,4 kPa/ z reakčného produktu 78 g nezreagovaného etylénglykolmonoetyléteri a ďalších prchavých komponentov. Získa sa 442 g olejovitého produktu vhodného ako komponent pre brzdový i hydraulickú kvapalinu s týmito vlastnosťami:

Teplota varu stanovená štandardným postupom podľa normy SAE HARRINGTON C. I.: Seifen-
- Ole - Fette - Wachse 104, č. 14, 396 /1978/ : 283 °C;
Kinematická viskozita pri teplote -40 °C = 2 843 mm².s⁻¹;
pri 50 °C = 10,4 mm².s⁻¹ a
pri teplote 90 °C = 4,0 mm².s⁻¹;
Teplota tuhnutia: < -60 °C.

P r í k l a d 2

400 g esterovej frakcie z prvostupňovej esterifikácie získanej postupom ako v príklade 1,450 g trietylénglykolmonoetyléteri, 1,7 g fosforanu sodného a 2,0 g p-toluénsulfónovej kyseliny reaguje v esterifikačnej banke pri teplote 90 až 200 °C počas 18 hodín.

Počas preesterifikačnej reakcie sa z reakčného prostredia oddelí 124 g metanolu. Po vákuovom oddestilovaní 340 g nezreagovaného trietylénglykolmonoetyléteri zostane v banke 361 g produktu s takýmito vlastnosťami:

Teplota varu = 265 °C;
Kinematická viskozita pri teplote -40 °C = 1 521 mm².s⁻¹
pri 50 °C = 5,8 mm².s⁻¹
pri teplote 90 °C = 2,4 mm².s⁻¹;
Teplota tuhnutia : < -60 °C.

P r í k l a d 3

Do kolónového esterifikátora sa privádza 39,0 g.h⁻¹ zmesi, pozostávajúcej zo zvyškov z oxidácie - metanol v hmotnostnom pomere 2 : 1 spolu s kyselinou p-toluénsulfónovou v množstve 0,25 % hmot. na zmes.

V reakčnej zóne sa udržiava teplota 110 °C, zdržný čas reagujúcej zmesi je 6 hodín. Vrchom esterifikačného reaktora nepretržite odchádza reakčná voda spolu s nadbytočným metanolom. Produkt vyteká zo spodnej časti reaktora a zhromažďuje sa v banke.

Z reakčného produktu sa po skončení esterifikácie vydestiluje diskontinuálne za zníženého tlaku /1,3 kPa/ esterová frakcia pri teplote 80 až 140 °C. Potom 415 g takto získanej frakcie sa esterifikuje dietylénglykolmonoetyléterom o hmotnosti 490 g za prítomnosti 1,9 g tetrabutyltitanátu.

Zmes sa nechá reagovať za prefukovania dusíkom počas 12 hodín pri teplote 90 až 145 °C. Počas reakcie sa kontinuálne oddestiluje z esterifikačnej banky 292 g zmesi metanol - dietylénglykolmonoetyléter.

Po skončení reakcie sa oddestiluje za zníženého tlaku /2,2 kPa/ z reakčného produktu 81 g nezreagovaného dietylénglykolmonoetyléteri a iných prchavých komponentov. Získa sa 451 g olejovitého produktu vhodného ako komponent pre hydraulickú alebo brzdový kvapalinu s týmito vlastnosťami:

Teplota varu = 270 °C ;
kinematická viskozita pri teplote - 40 °C = 2 520 mm².s⁻¹;
pri 50 °C = 8,8 mm².s⁻¹ a
pri teplote 90 °C = 3,2 mm².s⁻¹;
teplota tuhnutia : < -60 °C.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby komponentov pre hydraulické a/alebo brzdové kvapaliny na báze destilačných zvyškov z rektifikácie reakčného produktu z výroby cyklohexanolu a/alebo cyklohexanónu katalytickou oxidáciou cyklohexánu, charakterizovaných obsahom esterov v rozsahu esterového čísla 100 až 500 mg KOH.g^{-1} a obsahom hydroxylových skupín 0, až 10 % hmot., vyznačujúci sa tým, že na destilačný zvyšok sa pôsobí jednosýtnym alkoholom s počtom uhlíkov C_1 až C_4 v molekule, alebo ich zmesou, s výhodou za katalytického účinku silných minerálnych kyselín, s výhodou kyseliny sirovej alebo trihydrogénfosforečnej a/alebo aromatických sulfokyselín, s výhodou p-toluénsulfónovej, naftalénsulfónovej pri teplote 80 až 300 °C, pričom z reakčného produktu po oddestilovaní hlavne reakčnej vody a nezreagovaného alkoholu sa destiláciou za zníženého tlaku oddelí frakcia s teplotou varu 80 až 140 °C, počítané pri tlaku 1,3 kPa a takto získaná frakcia sa preesterifikuje hydroxyzlúčeninou alebo zmesou hydroxyzlúčenín s 1 až 4 hydroxylovými skupinami v molekule a s počtom uhlíkov C_2 až C_{200} , s výhodou za katalytického účinku esterifikačného katalyzátora, pri teplote 80 až 250 °C, pričom vznikajúce nižšievrúce zlúčeniny sa kontinuálne oddestilovávajú z reakčnej zmesi a po ukončení reakcie sa nezreagovaná hydroxyzlúčenina alebo zmes hydroxyzlúčenín oddelí od produktu destiláciou.

2. Spôsob výroby komponentov pre hydraulické a/alebo brzdové kvapaliny podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že ako hydroxyzlúčeniny k preesterifikácii sa užíva aspoň jeden monoalkyléter etylénglykolu a/alebo propylénglykolu, s výhodou etylénglykolmonometyléter, diethylénglykolmonometyléter, triethylénglykolmonometyléter, etylénglykolmonoethyléter, dietylénglykolmonoethyléter, trietylénglykolmonoethyléter, etylénglykolmonobutyléter, dietylénglykolmonobutyléter, trietylénglykolmonobutyléter, propylénglykolmonoethyléter a dipropylénglykolmonoethyléter.