



Patent dodatkowy

do patentu nr _____

Zgłoszono: 05.11.75 (P. 184 515)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 23.05.77

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1979

Int. Cl.² C10M 3/20

Twórcy wynalazku: Urszula Szałajko, Stefania Fiszer

Uprawniony z patentu: Politechnika Śląska, Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania syntetycznych olejów estrowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania syntetycznych olejów estrowych. Znany sposób wytwarzania estrów alifatycznych kwasów dwukarboksylowych oparty jest na kwasach indywidualnych. W literaturze radzieckiej opisano próby otrzymywania olejów estrowych z mieszaniny kwasów dwukarboksylowych otrzymanych z surowca parafinowego (D. S. Kołosjuk, B. S. Grinienko, Nieft i gazow pronyszl., nr 3, 41, 1967; Je. A. Iwanowa, I. B. Rapoport, T. I. Sudarikowa, S. Z. Szejnina, Je. W. Polina. Chin. i tiechnol. topliw. 17. nr 6, 24 1972). W odniesieniu do syntezy samych kwasów dwukarboksylowych znane są sposoby ich otrzymywania oparte na węglowodorowym surowcu parafinowym.

W sposobie według wynalazku oleje estrowe otrzymuje się poddając estryfikacji mieszaninę alifatycznych kwasów dwukarboksylowych zwłaszcza C₄ — C₈ zawierające struktury normalne i rozgałęzione otrzymaną przez utlenienie frakcji naftowej o granicach temperatur wrzenia 200—350°C.

Trakcja ta może być wydestylowana zarówno z rop parafinowych zawierających dużą ilość węglowodorów parafinowych względnie parafinowych podstawników w węglowodorach mieszanych powyżej 75%, jak też parafinowo-naftenowych i naftenowych o małej zawartości węglowodorów parafinowych. Surowiec ten przeznaczony do utleniania musi być pozbawiony węglowodorów aromatycznych na drodze rafinacji. Wobec tego jest on

2

mieszaniną węglowodorów naftenowych oraz n — i izoparafinowych o wzajemnym stosunku zależnym od charakteru, chemicznego ropy. Otrzymanie tego typu surowca z ropy naftowej wymaga tylko przeprowadzenia dwóch operacji — destylacji i rafinacji, w odróżnieniu od przygotowania do syntezy surowca w postaci koncentratów węglowodorów n-parafinowych, które wymaga prowadzenia dodatkowej operacji tj. wydzielenia z traksji węglowodorów n-parafinowych przez oziębienie względnie addycję z mocznikiem.

Otrzymane przez utlenienie tego surowca kwasy dwukarboksylowe, stanowiące półprodukt do syntezy olejów estrowych różnią się od syntetycznych kwasów dwukarboksylowych z surowca czysto parafinowego składem chemicznym, ponieważ zawierają dodatkowe składniki w postaci kwasów o strukturze rozgałęzionej.

Kwasy dwukarboksylowe do produkcji olejów estrowych otrzymuje się przez dwustopniowe utlenienie frakcji naftowej tlenem powietrza i kwasem azotowym. Oleje estrowe otrzymuje się z tych kwasów w procesie estryfikacji alkoholami jednowodorowymi lub glikolami.

Estry alifatycznych kwasów dwukarboksylowych są szeroko stosowane jako plastyfikatory, nadto dzięki dobrym własnościom lepkościowo-temperaturowym są szczególnie przydatne jako oleje smarowe do silników lotniczych. Mogą być również stosowane do produkcji smarów niskotemperaturo-

wych, olejów do przekładni zębatych i mechanizmów precyzyjnych oraz cieczy hydraulicznych. Oleje estrowe otrzymane na bazie kwasów dwukarboksylowych charakteryzują się takimi cennymi własnościami jak niska temperatura krzepnięcia, mała lotność, duża stabilność termiczna, brak tendencji do wywoływania korozji różnych metali, wysoki wskaźnik lepkości oraz dobra smarność w szerokim zakresie temperatur. Pochodne kwasów dwukarboksylowych (KDK), głównie typu estrowego są też stosowane jako dodatki uszlachetniające do olejów smarowych.

Przykład: Utlenianiu poddaje się rafinowaną frakcję ropy naftowej o zakresie temperatur wrzenia 200—290°C zawierającą 98,8% węglowodorów naftowych i izoparafinowych, około 1% węglowodorów n-parafinowych i poniżej 0,1% węglowodorów aromatycznych. Utlenianie powietrzem prowadzi się w reaktorze rurowym w temperaturze 130°C. Surowiec utlenia się do liczby kwasowej ok. 100 mg KOH/g, a uzyskany oksydat poddaje się w całości, bez wydzielania składników kwaśnych, utlenianiu za pomocą kwasu azotowego w temperaturze 70—80°C. KDK wydziela się z warstwy wodnokwasowej mieszaniny poreakcyjnej przez odparowanie do sucha.

Otrzymane KDK składają się głównie z kwasów C_4 — C_6 o strukturze normalnej i rozgałęzionej. Skład kwasów jest następujący w % wagowych n-i izobursztynowy — 25,4%, n-i izoglutany — 42,3% n-adypinowy — 23,0%.

Otrzymane według opisanego sposobu KDK stosuje się jako materiał wyjściowy do syntezy dwu-estrów z alkoholem i-oktylowym lub estrów kompleksowych z alkoholem i-oktylowym i glikolem trójetylenowym. Estryfikację prowadzi się w pierwszym przypadku jednostopniowo, a w drugim dwustopniowo posługując się znanymi metodami.

Dla porównania podano własności olejów estrowych uzyskanych przez estryfikację kwasów dwukarboksylowych otrzymanych z surowca parafinowego i cytowane w literaturze własności estru, którego synteza oparta jest na indywidualnym kwasie dwukarboksylowym.

Własności przykładowo wybranych estrów przedstawiają się następująco:

Tablica 1. Własności syntetycznych olejów estrowych otrzymanych przez estryfikację kwasów dwukarboksylowych alkoholem i-oktylowym i glikolem trójetylenowym.

Lp.	Rodzaj kwasów do estryfikacji	Własności olejów estrowych		
		Wskaźnik lepkości	temperatura krzepnięcia °C	temperatura zapłonu °C
1	Otrzymane przez utlenienie frakcji ropy bezparafinowej	118	—35	227
2	Otrzymane przez utlenienie n-alkanów wydzielonych z frakcji oleju transformatorowego	137	—51	208
3*)	Kwas adypinowy	153	—54	232

*) Stosowano glikol o masie cząsteczkowej 200.

Wyniki zestawione w tablicy wskazują, że użyta jako surowiec wyjściowy do produkcji olejów estrowych frakcja z ropy naftowej daje w końcowym efekcie produkt o podstawowych własnościach użytkowych w niewielkim stopniu odbiegających od własności olejów otrzymanych z surowca parafinowego względnie na bazie indywidualnego kwasu dwukarboksylowego. Znacznie mniejsze koszty otrzymywania surowca bezparafinowego w porównaniu w surowcem parafinowym, a zwłaszcza związkiem indywidualnym wskazują, że proponowany według wynalazku surowiec jest znacznie korzystniejszy.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania syntetycznych olejów estrowych przez estryfikację kwasów dwukarboksylowych alkoholami, **znamienny** tym, że estryfikacji poddaje się mieszaninę alifatycznych kwasów dwukarboksylowych, zwłaszcza C_4 — C_8 zawierających struktury normalne i rozgałęzione, otrzymaną przez utlenienie frakcji naftowej o granicach temperatur wrzenia 200—350°C stanowiącej mieszaninę węglowodorów n-i-izoparafinowych oraz naftenowych.