



F 1000095367B



(B) (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLAGGNINGSSKRIFT 95367
 C (45) Patenti myönnetty
 Patent meddelat 25 01 1996

(51) Kv.1k.6 - Int.c1.6

C 07C 67/02, 67/03, 69/30, 69/52,
 C 11C 37/10, C 10M 105/32

SUOMI-FINLAND**(FI)**

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus - Patentansökning	944118
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	07.09.94
(24) Alkupäivä - Löpdag	07.09.94
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	13.10.95
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	13.10.95

(71) Hakija - Sökande

1. Raisio Tehtaat Oy Ab, 21200 Raisio, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Lämsä, Merja, Laikkakuja 14 A, 20660 Littoinen, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä synteettisen esterin valmistamiseksi kasviöljystä
Förfarande för framställning av en syntetisk ester från en växtolja

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

Synt.Lubr. 1993, 10(1), p. 67-83

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee menetelmää synteettisen esterin valmistamiseksi kasviöljystä kaksivaiheisella vaihtoesteroinnilla. Keksintö koskee myös voiteluaineita, jotka sisältävät menetelmällä valmistettua synteettistä esterä.

Uppfinningen avser ett förfarande för framställning av en syntetisk ester från en växtolja genom omestring i två steg. Uppfinningen avser också smörjmedel, som innehåller den med förfarandet framställda syntetiska estern.

Menetelmä synteettisen esterin valmistamiseksi kasviöljystä

Tämä keksintö koskee menetelmää synteettisen esterin valmistamiseksi kasviöljystä sekä voiteluaineita, jotka sisältävät menetelmällä valmistettua synteettistä esteriä.

Luonnon rasvoja ja öljyjä on käytetty voiteluaineina jo vuosituhansia. Teollistumisen myötä markkinoille tulivat myös mineraalipohjaiset voiteluaineet. Voiteluaineiden käyttökohteet ja siten myös niille asetetut vaatimukset ovat muuttuneet ja kehittyneet tekniikan edistymisen myötä. Uusia vaatimuksia täyttämään on kehitetty eri tyyppisiä synteettisiä estereitä ja niitä sisältäviä voiteluaineita.

Voiteluaineen tarkoitus on pitää kitka ja metallien kulumisen minimissä. Voiteluaineet kehitetään käyttötarkoituksen mukaan ja ne koostuvat perusnesteestä sekä voiteluominaisuuksia parantavista lisäaineista. Tekniikan kehittymisen myötä voiteluaineita käytetään yhä ankarammissa olosuhteissa, kuten hyvin alhaisissa tai hyvin korkeissa lämpötiloissa (esim. lentokoneiden turbiinimoottorit). Samaan aikaan ovat uusiksi vaatimuksiksi nousseet biohajoavuus, luonnon kuormittamattomuus, myrkyttömyys sekä uusiutuvien raaka-aineiden käyttö. Biohajoavien voiteluaineiden käyttö on erityisen tärkeää maatalous-, metsä- ja rakennusaloilla tarvittavissa koneissa ja laitteissa, koska käytetty öljy saattaa jäädä luontoon.

Voiteluaineiksi kehitetyillä synteettisillä estereillä tarkoitetaan mono-, di- tai trialkoholeista sekä mono- tai dikarboksyylihapoista tunnetuilla esterointi- ja vaihtoes-terointimenetelmillä valmistettuja estereitä. Tavallisesti menetelmässä kaikki reagoivat aineet yhdistetään ja annetaan reagoida yhdessä vaiheessa. Reaktio voidaan suorittaa katalyyttien, kuten happojen, emäksien tai metallioksidien läsnäollessa.

Käytetyn synteettisen esterin rakenne vaikuttaa paljon voiteluaineen stabiilisuuteen. Esterit hajoavat lämmön ja/tai hapen vaikutuksesta. On tunnettua lisätä synteettisten estereiden termistä stabiilisuutta käyttämällä valmistukseen β -vedyttömiä alkoholeja. Hapettumisominaisuuksia puolestaan voidaan parantaa deuterioimalla estereitä.

Voiteluainekäyttöön tarkoitettut synteettiset esterit luokitellaan rakenteen mukaisesti monokarboksyylihappo-, dikarboksyylihappo-, polyoli- ja kompleksiestereihin. Näistä monoesterit ovat matalan viskositeettinsa ja suuren haihtuvuutensa vuoksi huonosti soveltuvia voiteluaineiksi. Polyoliesterit ovat kemiallisesti stabiilimpia kuin esimerkiksi diesterit johtuen estereiden valmistuksessa käytettyjen polyolien rakenteesta, jossa β -asemassa olevaan hiiliatomiin ei ole sitoutunut vetyatomia. Kompleksiestereillä on lupaavia voiteluaineominaisuuksia, mutta niiden valmistus teollisessa mittakaavassa on valmistusreaktion vaatimien ankarien olosuhteiden vuoksi hankalaa, etenkin jos valmistus tapahtuu puhdistetuista rasvahapoista ja alkoholeista.

Mikäli polyoliesterit valmistetaan käyttäen α -vedyttömiä happoja voidaan estereiden stabiilisuusominaisuuksia edelleen parantaa. Metro *et al.* (CA 859 771) ovat osoittaneet, että α -vedyttömät karboksyylihapot lisäävät β -vedyttömistä alkoholeista valmistettujen estereiden termistä ja hapettumisstabiilisuutta sekä hidastavat estereiden hydrolyysiä.

Koska matalaviskoosiset polyoliesterit eivät sovellu käytettäviksi perinteisissä käyttökohteissa, joissa vaaditaan korkeaa viskositeettia, on pyritty valmistamaan korkeampi-viskoosisia polyoliestereitä esimerkiksi trimetylolipropaanista (TMP). On kuitenkin havaittu, että on vaikea valmistaa yksinkertaisia TMP-estereitä, joilla on sekä korkea viskositeetti että matala jäähmepiste (ks. esim. US 4,061,581).

Kasviöljytuotteita on ympäristöystävällisyytensä vuoksi alettu käyttää nykyään yhä enemmän voiteluaineina. Luonnossa esiintyvät kasvi- ja eläinöljyt ovat glyseridiestereitä, ts. glyserolin ja suoraketjuisten tyydyttyneiden ja tyydyttymättömien rasvahappojen tri-, di- tai monoestereitä. Voiteluaineteollisuus käyttää mm. rypsi-, rapsi-, soija-, risiini-, oliivi-, kookos-, palmu- ja mäntyöljyä.

Kasviöljyjen edullisiin ominaisuuksiin kuuluvat käyttäjäystävällisyys ja myrkyttömyys. Lisäksi ne hajoavat luonnossa, eivät kerääny luonnon ravintoketjuun ja ovat uusiutuvia raaka-aineita. Rajoituksia kasviöljyjen käytölle voiteluaineina ovat kuitenkin aiheut-

taneet niiden huonot stabiilisuusominaisuudet. Huono terminen ja hapettumisstabiilisuus johtuu tyydyttymättömistä ja monityydyttymättömistä rasvahapoista. Kasviöljyjen epätyydyttävä käyttäytyminen alhaisissa lämpötiloissa taas johtuu rasvahappojen tyydyttyneestä fraktiosta. Sopivia lisäaineita käyttämällä ja suosimalla viljelyssä sellaisia lajikkeita, joiden tyydyttyneisyysaste ei ole liian korkea, on stabiilisuusominaisuuksia voitu jonkin verran parantaa. Myös öljyn puhdistaminen teknistä käyttöä varten auttaa.

Luonnon glyseridiestereitä on lisäksi pyritty muokkaamaan siten, että niiden stabiilisuusominaisuudet paranevat. Tunnettuja menetelmiä ovat katalyyttinen hydraus, alkoholyysi, geometrinen isomerisaatio ja sulfurisaatio. Esimerkiksi hydraamalla voidaan poistaa tietty määrä kaksoissidoksia kasviöljyjen tyydyttymättömästä osasta ja isomerisaation avulla vähentää ei-toivottuja isomeerejä.

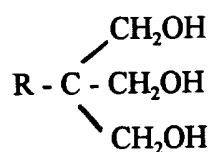
Van der Waal ja Kenbeek ovat esittäneet menetelmän, jolla kasviöljyistä tai eläinrasvoista voidaan valmistaa synteettisiä estereitä (Proceedings of the Tribology 2000, 8th International Colloquium, Technische Akademie Esslingen, Saksa, 14.-16.6.1992, Vol II, s. 13.3-1 - 13.3-8). Menetelmässä lähtöaineen glyseridierit ensin hajotetaan rasvahapoiksi ja glyseroliksi, minkä jälkeen rasvahappofraktio edelleen jaetaan neste- ja kiintoainefaasiin. Nestefaasin rasvahapot erotetaan tislaamalla yksittäisiksi rasvahapoiksi, joita voidaan edelleen muokata esim. hydraamalla tai krakkaamalla halutun raaka-aineen saamiseksi. Yksittäistä rasvahappoa sisältävät fraktiot esteröidetään β -vedyttömien polyolien kanssa synteettisen esterin valmistamiseksi.

Edellä kuvatun menetelmän mukaisesti valmistetun esterin rasvahapot sisältävät yleensä vähemmän tyydyttymättömiä kaksoissidoksia kuin lähtöaineen rasvahapot, mikä parantaa hapetusstabiilisuutta. Menetelmä on kuitenkin kustannuksiltaan erittäin kallis johtuen monivaiheisista erotus- ja puhdistusreaktioista sekä erittäin ankarista olosuhteista (korkea paine ja lämpötila), joita reaktio vaatii. Lisäksi on havaittu, että kun vain yhtä rasvahappoa sisältävät fraktiot saatetaan reagoimaan polyolien kanssa, muodostuu runsaasti mono- ja diglyseridejä, ts. polyolien kaikki OH-ryhmät eivät reagoi. Tämä

vähentää triglyseridien saantoa ja raaka-ainetta joudutaan kierrättämään useita kertoja, mikäli saantoa halutaan parantaa. Lisäksi rasvahapon ja alkoholin reaktiossa syntyy vettä, joka joudutaan poistamaan reaktion aikana.

Keksinnön mukaisesti on nyt havaittu, että on mahdollista valmistaa hyvät voitelu-aineominaisuudet omaavia synteettisiä estereitä kasviöljyistä menetelmällä, jolla välteään monivaiheinen reaktio lukuisine erotuksineen ja kierrätyksineen ja jolla päästään hyviin saantoihin.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä kasviöljylle suoritetaan ensin vaihtoesteröinti saattamalla kasviöljy reagoimaan alempialkanolin kanssa rasvahappoalempialkyyliestereiden seoksen muodostamiseksi. Menetelmälle on tunnusomaista, että saadulle esteraseokseksi suoritetaan toinen vaihtoesteröintireaktio saattamalla sanottu seos reagoimaan moniarvoisen β -vedyttömän alkoholin kanssa, jonka kaava on



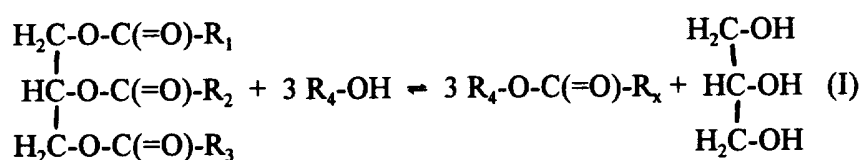
jossa R on C_1 - C_6 -alkyyli-ryhmä, erityisesti C_1 - C_4 -alkyyli-ryhmä, tai $-\text{CH}_2\text{OH}$ -ryhmä, ja saatu synteettinen esteri otetaan talteen.

Menetelmän lähtöaineeksi sopivia kasviöljyjä ovat esimerkiksi rypsi-, rapsi-, soija-, risiini-, oliivi-, kookos-, palmu-, mänty-, maissi-, pähkinä-, pellavansiemen-, puuvilla-, auringonkukka-, seesami- ja manteliöljy, erityisesti rypsi-, rapsi-, mänty- ja soijaöljy, aivan erityisesti rypsiöljy.

Keksinnön mukaisen menetelmän ensimmäinen vaihtoesteröintireaktio suoritetaan sinänsä tunnetulla menetelmällä saattamalla raffinoitu tai alkaliraffinoitu kasviöljy reagoimaan alempialkanolin kanssa rasvahappoalempialkyyliestereiden seoksen muodostamiseksi.

Ensimmäisessä vaihtoesteröintireaktiossa käytetty alempialkanoli on edullisesti C₁-C₄-alkanoli, erityisesti metanoli tai etanoli. Saatu kasviöljyn alempialkyyliestereiden seos on siten edullisesti C₁-C₄-alkyyliestereiden, erityisesti metyyli- tai etyyliestereiden seos. Reaktiossa voidaan haluttaessa käyttää tavanomaisia esteröintikatalyyttejä ja reagenssi-määrät ja reaktio-olosuhteet (paine, lämpötila, reaktioaika) ovat joko yleisesti tunnettuja tai alan ammattimiehen helposti valittavissa.

Ensimmäistä vaihtoesteröintireaktiota voidaan kuvata seuraavalla yleisellä reaktiokaavalla I:

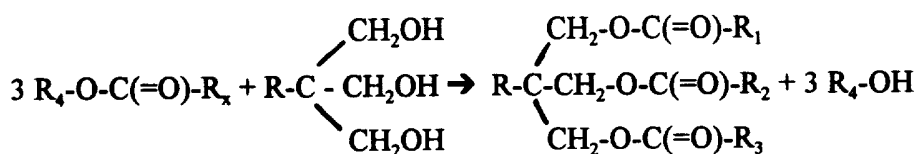


missä R₁, R₂ ja R₃ ovat rasvahappotähteitä, R₄ on alkyyliähdde, erityisesti C₁-C₄-alkyyliähdde, ja R_x on R₁, R₂ tai R₃. Sivutuotteena muodostuu glyserolia.

Ensimmäisestä vaihtoesteröintireaktiosta saatu rasvahappoalempialkyyliesteri on siten seos, joka sisältää lähtöaineena käytetyn kasviöljyn eri rasvahappoja. Keksinnölle on tyypillistä se, että tämä rasvahappoalempialkyyliestereiden seos voidaan käyttää suoraan toisen vaihtoesteröintireaktion lähtöaineena ilman rasvahappojen erotusta tai puhdistusta.

Keksinnön mukaisessa toisessa vaihtoesteröintireaktiossa ensimmäisestä vaihtoesteröintireaktiosta saatu rasvahappoalempialkyyliestereiden seos saatetaan reagoimaan moniarvoisen β-vedyttömän alkoholin, kuten esimerkiksi trimetylolietaanin, trimetylolipropaanin, trimetylolibutaanin tai pentaerytritolin, erityisesti pentaerytritolin tai trimetylolipropaanin, kanssa. Reaktio vaatii miedommat olosuhteet kuin tunnetun tekniikan mukainen reaktio ja syntyvät sivutuotteet voivat olla mukana reaktiossa.

Toista vaihtoesteröintireaktiota voidaan kuvata seuraavalla yleisellä reaktiokaavalla II:



missä R_1 , R_2 , R_3 , R_4 ja R_x tarkoittavat samaa kuin reaktiokaavassa I ja R on C_1 - C_6 -alkyyliiryhmä, erityisesti C_1 - C_4 -alkyyliiryhmä, tai $-CH_2OH$ -ryhmä.

Kyseessä on siten aivan erilainen kemiallinen reaktio kuin tunnetun tekniikan mukaisessa menetelmässä, jossa vapaa rasvahappo esteröidään alkoholin kanssa. Keksinnön mukaisessa menetelmässä esteri reagoitetaan alkoholin kanssa eli kyseessä on vaihtoesteröintireaktio, joka reaktio samoin kuin sen vaatimat reaktio-olosuhteet ja siinä syntyvät sivutuotteet on täysin erilainen kuin tunnetun tekniikan mukaisessa menetelmässä käytetty reaktio.

Toisesta vaihtoesteröintireaktiosta saatu synteettinen esteri otetaan talteen ja voidaan haluttaessa puhdistaa tavanomaisilla menetelmillä, esimerkiksi neutraloimalla ja pesemällä happovedellä. Tislausta tai muuta erikoiskäsittelyä ei tarvita, koska saatu esteri on sellaisenaan käyttökelpoinen voiteluaineiden raaka-aine.

Saatettaessa polyoli reagoimaan rasvahappoalempialkyyliestereiden seoksen kanssa lähes kaikki polyolin OH-ryhmät reagoivat triglyseridiksi. Triglyseridiä saadaan yli 90 % teoreettisesta saannosta, mono- ja diglyseridien osuuden ollessa yhteensä noin 10 %. Vapaita rasvahappoja saatu tuote ei sisällä lainkaan, mikä tekee sen erityisen edulliseksi raaka-aineeksi voiteluaineisiin, joissa vapaat rasvahapot hapettuessaan aiheuttaisivat ongelmia (korroosio, viskositeetin muuttuminen). Menetelmä soveltuu hyvin teolliseen mittakaavaan ja saatu synteettinen esteri omaa paremmat stabiilisuusominaisuudet kuin lähtöaineena käytetty kasviöljy, samalla kun kasviöljyn edulliset ominaisuudet (biohajotavuus, myrkyttömyys, käyttäjäystävällisyys) säilyvät. Menetelmällä voidaan siten valmistaa synteettisiä estereitä kasviöljyistä, esimerkiksi rypsiöljystä, jopa yli 90 %:n saannoilla teoreettisesta.

Toinen vaihtoesteröintireaktio voidaan keksinnön mukaisesti suorittaa edullisesti kahdessa vaiheessa, joista ensimmäisen reaktiolämpötila on noin 50-110 °C ja toisen reaktiolämpötila noin 110-160 °C. Suositeltavasti ensimmäisen vaiheen reaktiolämpötila on 85-100 °C ja toisen vaiheen 110-140 °C. Reaktioaika voi vaihdella esimerkiksi kahdesta kahteentoista tuntiin. Edullisesti ensimmäisen vaiheen reaktioaika on noin 1-7 tuntia ja toisen vaiheen noin 1-10 tuntia.

Mieluiten moniarvoinen β -vedytön alkoholi ja esteriseos saatetaan reagoimaan keskenään moolisuhteessa noin 1:2 - 1:5, erityisesti moolisuhteessa noin 1:3,5.

Toinen vaihtoesteröintireaktio suoritetaan mieluiten alipaineessa, esimerkiksi 1,3 - 13 kPa:n alipaineessa, ja mahdollisesti katalyytin läsnäollessa. Katalyytteina kysymykseen tulevat tunnetut esteröintikatalyytit, kuten happo- tai emäskatalyytit, esimerkiksi p-tolueenisulfonihappo, fosforihappo, natriumhydroksidi, natriumetoksidi ja natriummetoksidi, joista erityisen edullisia ovat natriumhydroksidi ja natriummetoksidi.

Keksinnön mukaisella menetelmällä valmistettu synteettinen esteri on erinomainen raaka-aine voiteluaineiden valmistukseen. Keksinnön piiriin kuuluvat myös voiteluaineet, erityisesti hydraulioöljyt, jotka sisältävät keksinnön mukaisella menetelmällä valmistettua esteriä mahdollisesti yhden tai useamman lisäaineen kanssa. Lisäaineina voidaan käyttää esimerkiksi hapetuksen estoaineita, kulumisen estoaineita, vaahdonestoaineita, korroosionestoaineita, dispergoivia aineita, viskositeetti-indeksiä parantavia aineita ja/tai kylmänkestoaineita, jotka ovat alalla yleisesti tunnettuja.

Hapetuksen estoaineita ovat esimerkiksi amiinit ja fenolit. Kulumisen ja korroosionestoaineina voidaan käyttää esimerkiksi fosfaatteja tai sulfonaatteja ja vaahdonestoaineina esimerkiksi metallisulfonaatteja, metallifenaatteja, polyestereitä tai silikoneja.

Viskositeetti-indeksiä parantavia aineita ovat esimerkiksi polyisobuteenit, styreeni-butadieeni ja eteeni-propeeni-kopolymeerit, jotka kaikki ovat siten käyttökelpoisia myös kylmänkestolisäaineina.

Keksintöä tarkastellaan seuraavaksi lähemmin esimerkkien avulla, jotka on tarkoitettu kuvaamaan mutta ei rajoittamaan keksintöä.

Esimerkki 1. Rypsiöljyn metyyliesterin valmistus

Rypsiöljy (0,3 mol) punnittiin kolmikaulakolviin, jossa oli lämpömittari, jäähdytin ja sekoitin. Sekoitus käynnistettiin ja lisättiin metanoli (2,0 mol). Reaktioseos lämmitettiin 60 °C:seen ja käytetty alkalikatalyytti lisättiin (0,5 p-%). Sekoitusta jatkettiin kolme tuntia. Reaktion edistymistä seurattiin ohutlevykromatografisesti. Reaktioseos pestiin happovedellä. Reaktioseoksessa syntynyt glyseroli, joka raskaampana laskeutuu astian pohjalle, erotettiin ja tuoteseos analysoitiin. Rypsiöljyesteripitoisuus oli 97 %.

Esimerkki 2. Synteettisen esterin valmistus rypsiöljyn metyyliesteristä

Rypsiöljyn metyyliesteri (0,65 mol) punnittiin kolmikaulakolviin, johon liitettiin lämpömittari, jäähdytin, sekoitin sekä alipainelaitteisto. Punnittu rypsiöljyesteri lämmitettiin 50-110 °C:seen, jonka jälkeen lisättiin trimetylolipropaani (TMP, 0,19 mol) pienissä erissä hyvin sekoittaen. Kun alkoholi oli hyvin sekoittunut, lisättiin katalyyttinä käytetty natriumhydroksidi (0,1-1,0 p-% reaktioseoksesta). Tämän jälkeen reaktioseosta kuumennettiin alipaineessa (noin 8 kPa), kunnes se alkoi kiehua. Alipaine pidettiin koko reaktion ajan. Seoksen annettiin kiehua alemmassa lämpötilassa (50-110 °C) 1-7 tuntia ja ylempässä lämpötilassa (110-160 °C) 1-10 tuntia. Reaktion edistymistä tutkittiin ohutlevykromatografisesti ja kvantitatiivisella IR-spektrillä. Reaktion lopussa tuoteseos neutraloitiin ja pestiin happovedellä, suodatettiin ja pestiin vedellä. Kuivaus tapahtui vedettömällä natriumsulfaattilla. Lopputuotteesta ajettiin nestekromatogrammi ja IR-spektri. Saanto oli teoreettisesta saannosta 90,5 %.

Esimerkki 3. Soijaöljyn etyyliesterin valmistus

Soijaöljy (0,2 mol) punnittiin kolmikaulakolviin, jossa oli lämpömittari, jäähdytin ja sekoitin. Sekoitus käynnistettiin ja lisättiin etanoli (1,5 mol). Reaktioseos lämmitettiin

80 °C:seen ja lisättiin käytetty alkalikatalyytti (0,4 p-%). Sekoitusta jatkettiin kaksi tuntia. Reaktion edistymistä seurattiin ohutlevykromatografisesti. Reaktioseos pestiin happovedellä. Reaktioseoksesta erotettiin glyseroli ja tuoteseos analysoitiin nestekromatografisesti. Soijaöljyesteripitoisuus oli 96 %.

Esimerkki 4. Synteettisen esterin valmistus soijaöljyn etyyliesteristä

Soijaöljyn etyyliesteri (0,7 mol) punnittiin kolmikaulakolviin, johon liitettiin lämpömittari, jäähdyn, sekoitin ja alipainelaitteisto. Punnittu esteri lämmitettiin 50-110 °C:seen, jonka jälkeen lisättiin trimetylolietaani (TME, 0,2 mol) pienissä erissä hyvin sekoittaen. Kun alkoholi oli hyvin sekoittunut, lisättiin käytettävä katalyytti (natriumhydroksidi, 0,1 -1,0 p-% reaktioseoksesta). Tämän jälkeen reaktioseosta kuumennettiin alipaineessa (noin 8 kPa), kunnes se alkoi kiehua. Alipaine pidettiin koko reaktion ajan. Seoksen annettiin kiehua alemmassa lämpötilassa (50-110 °C) 1-7 tuntia ja ylemmässä lämpötilassa (110-160 °C) 1-10 tuntia. Reaktion edistymistä seurattiin ohutlevykromatografisesti ja kvantitatiivisella IR-spektrofotometrillä. Reaktion lopussa tuoteseos neutraloitiin ja pestiin happovedellä, suodatettiin ja pestiin vedellä. Kuivaus tapahtui natriumsulfaattilla. Lopputuotteesta ajettiin nestekromatogrammi ja IR-spektri. Saanto oli teoreettisesta saannosta 92 %.

Esimerkki 5. Mäntyöljyn metyyliesterin valmistus

Mäntyöljy (0,3 mol) punnittiin kolmikaulakolviin, jossa oli lämpömittari, veden erotin sekä jäähdyn ja sekoitin. Sekoitus käynnistettiin ja lisättiin metanoli (2,0 mol). Reaktioseos lämmitettiin 60 °C:seen ja käytetty happokatalyytti lisättiin (0,3 p-%). Sekoitusta jatkettiin kuusi tuntia. Reaktion edistymistä seurattiin ohutlevykromatografisesti ja vesimäärän muodostumisella. Reaktioseos pestiin emäsvedellä ja kuivattiin natriumsulfaattilla. Seos suodatettiin ja analysoitiin nestekromatografisesti. Mäntyöljyesteripitoisuus oli 97 %.

Esimerkki 6. Hydraulioöljyn valmistus synteettisestä rypsiöljyesteristä ja hydraulioöljyn

vertailu

Raaka-aineena käytettiin esimerkissä 2 saatua synteettistä rypsiöljyesteriä, joka sekoitettiin tietyssä lämpötilassa lisäaineiden kanssa seuraavan koostumuksen omaavan hydraulioöljyn valmistamiseksi:

Esimerkin 2 synteettinen esteri	90-98 paino-%
hapetuksenestoaine	0,1-2,5 paino-%
kylmänkestolisäaine	0-5,0 paino-%
kulumisen estoaine	0,1-2,0 paino-%
vaahdonestoaine	0-0,5 paino-%

Tämän lisäaineistetun esterin teknisistä ominaisuuksista tutkittiin kulumista, kitkaa, hapettumista, kylmäominaisuuksia ja korroosiota.

Kulumista ja kitkaa tutkittiin nelikuulakokeella (ASTMD 2783, IP 239), jossa mitataan kulumajälkeä kuormituksen suhteen tai äärikuormitusta, jossa voitelu vielä toimii. Hapettumisominaisuuksia tutkittiin happipommitestillä (ASTMD 925) ja hapettumistestillä DIN 51586, jossa seurattiin viskositeetin muutosta 40 °C:ssa. Korroosiotestissä (Cincinnati-Milacron-testi) tutkittiin öljyn vanhenemista ja kupari- ja teräskorroosiota. Testissä mitataan kokonaishappoluvun (TAN) ja viskositeetin muutosta, koejärjestelyssä hapetuskatalyyttinä käytettyjen kupari- ja terässauvojen painon muutosta sekä sakan muodostumista koeolosuhteissa. Lisäksi analysoitiin öljyn alhaisen lämpötilan ominaisuuksia kuvaava jähmepiste, ts. lämpötila, jossa öljy vielä säilyttää juoksevuu-
tensa.

Vastaavat ominaisuudet tutkittiin myös rypsiöljypohjaisista sekä kaupallisiin synteettisiin estereihin pohjautuvista hydraulioöljyistä. Kaikki hydraulioöljyt olivat samalla tavoin lisäaineistettuja kuin keksinnön mukaisella menetelmällä valmistettuun esteriin pohjautuva hydraulioöljy. Tulokset on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Hydraulioöljyjen ominaisuuksien vertailu. A = hydraulioöljy, jossa raaka-aineena keksinnön mukaisella menetelmällä valmistettu esteri, viskositeettiluokka 32; B1 ja B2 = hydraulioöljyt, joissa raaka-aineena kaupalliset synteettiset esterit, viskositeettiluokat 46 ja 68; C = kaupallinen rypsiöljypohjainen hydraulioöljy, viskositeettiluokka 32.

	A	B1	B2	C
Nelikuulatesti				
- äärikuormitus, N	2000	3000	2500	2000
- kulumajälki, mm	0,4	0,46	0,41	0,64
Happipommikoe ASTDM D445, psi	42	39	29	30
Hapetuksenestokoe DIN 51586, viskositeetin muutos, %	12,4	20,3	24,1	28,8
Cincinnati-Milacron-testi				
- TAN mg KOH/g				
ennen	1,39	1,39	1,40	1,72
jälkeen	1,56	3,71	2,41	0,61
TAN	0,17	2,32	1,01	1,11
- viskositeetin muutos, %	19,1	16,9	6,2	8,2
- kokonaissakka, mg/100 ml	1,1	17,0	28,8	4,4
- Cu-sauvan painon muutos, mg	1,7	-16,9	0	-0,5
- terässauvan painon muutos, mg	-0,3	0,4	1,2	-0,5
Jähmepiste, °C	-41	-36	-39	-39

Tuloksista havaitaan, että hapettumis- ja kylmänkesto-ominaisuuksiltaan keksinnön mukaisella menetelmällä valmistettuun esteriin pohjautuva hydraulioöljy on parempi kuin kaupallinen rypsiöljypohjainen hydraulioöljy. Keksinnön mukaisella menetelmällä valmistettu esteri ja vastaavat kaupalliset esterit ovat hapettumis- ja kylmänkesto-ominaisuuksiltaan yhtä hyvät. Cincinnati-Milacron-testistä havaitaan, että kokonaishappoluvun muutos (TAN) on keksinnön mukaisella esterillä selvästi pienin. Viskositeetin kasvu 40 °C:ssa on samaa luokkaa kaikilla, samoin kupari- ja terässauvojen painonmuutos. Korroosiota ei siten havaita käytetyissä koeolosuhteissa yhdelläkään testatuista hydraulioöljyistä. Happipommikokeen tulokset ovat yhtä hyviä kaikilla, samoin kuin DIN 51586 mukaisen testin ja nelikuulatestin tulokset. Kulumis- ja kitkaominaisuudet ovat näin ollen yhtä hyvät.

Esimerkki 7. Synteettisen esterin valmistus rypsiöljyn metyyliesteristä

Rypsiöljyn metyyliesteri (0,65 mol) punnittiin kolmikaulakolviin, johon liitettiin lämpömittari, jäädytin, sekoitin sekä alipainelaitteisto. Laitteistoon vedettiin alipaine ja punnittu rypsiöljyn metyyliesteri lämmitettiin 60-120 °C:seen, jonka jälkeen lisättiin pentaerytritoli (PE, 0,19 mol) pienissä erissä hyvin sekoittaen. Kun alkoholi oli hyvin sekoittunut, lisättiin katalyyttinä käytetty natriumhydroksidi (0,1 - 1,0 p-% reaktioseoksesta). Tämän jälkeen reaktioseosta kuumennettiin alipaineessa (noin 8 kPa) ja 80-160 °C:n lämpötilassa, kunnes se alkoi kiehua. Seoksen annettiin kiehua noin 5-10 tuntia. Reaktion edistymistä seurattiin ohutlevykromatografisesti ja kvantitatiivisella IR-spektrillä. Reaktion lopussa tuoteseos neutraloitiin ja pestiin happovedellä, suodatettiin ja pestiin vedellä. Kuivaus tapahtui vedettömällä natriumsulfaatilla. Lopputuotteesta ajettiin nestekromatogrammi ja IR-spektri. Saanto oli teoreettisesta saannosta 87,5 %.

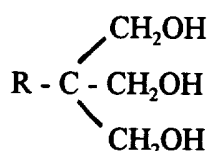
Patenttivaatimukset

1. Menetelmä synteettisen esterin valmistamiseksi kasviöljystä, jossa menetelmässä

- kasviöljylle suoritetaan vaihtoesteröinti saattamalla se reagoimaan alempialkanolin kanssa rasvahappoalempialkyyliestereiden seoksen muodostamiseksi,

tunnettu siitä, että

- saadulle esteriseokselle suoritetaan toinen vaihtoesteröintireaktio saattamalla sanottu seos reagoimaan moniarvoisen β -vedyttömän alkoholin kanssa, jonka kaava on



jossa R on C_1 - C_6 -alkyyli ryhmä, erityisesti C_1 - C_4 -alkyyli ryhmä, tai $-\text{CH}_2\text{OH}$ -ryhmä, ja

- saatu synteettinen esteri otetaan talteen.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kasviöljy on rypsi-, rapsi-, mänty- tai soijaöljy.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että alempialkanoli on C_1 - C_4 -alkanoli, erityisesti metanoli tai etanoli.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että rasvahappoalempialkyyliesteri on rasvahappometyyliesteri.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että β -vedytön alkoholi on trimetylolietaani, trimetylolipropaani, trimetylolibutaani tai pentaerytritoli.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että toinen vaihtoesteröintireaktio suoritetaan alipaineessa katalyytin läsnäollessa.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että toinen vaihtoestereointireaktio suoritetaan kahdessa vaiheessa, joista ensimmäisen reaktiolämpötila on 50-110 °C ja toisen reaktiolämpötila 110-160 °C.
8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että moniarvoinen β -vedytön alkoholi ja esteriseos saatetaan reagoimaan keskenään moolisuhteessa noin 1:2 - 1:5, erityisesti moolisuhteessa noin 1:3,5.
9. Patenttivaatimuksen 1 mukaisesti valmistetun synteettisen esterin käyttö voiteluaineden, erityisesti hydraulioöljyn, valmistuksessa.
10. Voiteluaine, **tunnettu** siitä, että se sisältää jonkin patenttivaatimuksista 1-8 mukaisesti valmistettua synteettistä esterä mahdollisesti yhden tai useamman lisäaineen kanssa.
11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen voiteluaine, **tunnettu** siitä, että se sisältää noin 90-98 % synteettistä esterä ja noin 2-10 % lisäaineita.
12. Patenttivaatimuksen 10 mukainen voiteluaine, **tunnettu** siitä, että lisäaine(et) on (ovat) hapetuksen estoaine, kulumisen estoaine, vaahdonestoaine, korroosionestoaine, dispergoiva aine, viskositeetti-indeksiä parantava aine ja/tai kylmäominaisuuksia parantava aine.

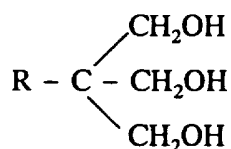
Patentkrav

1. Förfarande för framställning av en syntetisk ester från en växtolja, i vilket förfarande

– växtoljan transesterifieras genom att omsätta den med en lågalkanol för att bilda en blandning av fettysyalågalkylestrar,

kännetecknat därav, att

– en ytterligare transesterifiering utförs på den erhållna esterblandningen genom att omsätta den nämnda blandningen med en mångvärdig β -vätefri alkohol med formeln



vari R är en C_1 - C_6 -alkylgrupp, speciellt en C_1 - C_4 -alkylgrupp, eller gruppen $-\text{CH}_2\text{OH}$, och

– den erhållna syntetiska estern återvinnes.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** därav, att växtoljan är ryps-, raps-, tall- eller sojaolja.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** därav, att lågalkanolen är en C_1 - C_4 -alkanol, speciellt metanol eller etanol.

4. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** därav, att fettysyalågalkylestern är en fettsyrametylester.

5. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** därav, att den β -vätefria alkoholen är trimetyloletan, trimetylolpropan, trimetylolbutan eller pentaerytritol.

6. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** därav, att den ytterligare transes-

terifieringsreaktionen utförs under reducerat tryck i närvaro av en katalysator.

7. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** därav, att den ytterligare transes-
terifieringsreaktionen utförs i två steg, varvid reaktionstemperaturen i första steget
är 50–110 °C och i andra 110–160 °C.

8. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** därav, att den mångvärdiga β -
fria alkoholen och esterblandningen omsättes i ett molförhållande av ca 1:2 – 1:5,
speciellt i ett molförhållande av ca 1:3,5.

9. Användning av en syntetisk ester som framställts enligt patentkravet 1 vid
framställning av smörjmedel, speciellt en hydraulisk olja.

10. Smörjmedel, **kännetecknat** därav, att det innehåller en syntetisk ester som
framställts enligt något av patentkraven 1–8 eventuellt med en eller flera additiv.

11. Smörjmedel enligt patentkravet 10, **kännetecknat** därav, att det innehåller ca
90–98 % av en syntetisk ester och ca 2–10 % av additiv.

12. Smörjmedel enligt patentkravet 10, **kännetecknat** därav, att additivet (additi-
ven) är en oxidationsinhibitor, en slitningshämmare, en skumningshämmare, en
korrosionshämmare, ett dispergeringsmedel, ett viskositetindex förbättrande medel
och/eller ett köldbändighet förbättrande medel.