



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

**243216**  
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 04 07 84  
(21) (PV 5189-84)

(40) Zveřejněno 16 07 85

(45) Vydáno 15 11 87

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 07 C 69/30  
//C 10 M 105/34

(75)

Autor vynálezu

MALÍK MILOŠ ing., VALAŠSKÉ MEZIRÍČÍ; PRŮŠA ZBYNĚK ing.,  
ROŽNOV pod Radhoštěm

## (54) Způsob přípravy esterů trimethylolpropanu

1

2

Řešení způsobu přípravy esterů trimethylolpropanu a lineárních monokarboxylových kyselin C<sub>3</sub> až C<sub>13</sub> nebo jejich směsí spočívá v tom, že se k esterifikaci použije přebytku 5 až 40 % molárních kyseliny nebo směsi kyselin a vlastní esterifikace se provádí za přítomnosti 0,001 až 5 % hmotnostních, vztaženo na celkové množství esterifikační ná-  
sady, katalyzátoru na bázi směsi okta-  
hydrátu síranu hlinitého a hydroxidu sod-  
ného v poměru 0,1 : 1 až 5 : 1, při teplotách 140 až 250 °C a za tlaku 0,01 až 0,11 MPa do hodnoty hydroxylového čísla 10. Nezrea-  
gované těkavé komponenty se následně od-  
dělí destilací, jejich zbytky se vystripují  
vodní párou o teplotě 110 až 240 °C za tlaku 0,001 až 0,1 a dále se oddělí katalyzátor. Takto připravený ester se zneutralizuje při-  
davkem 0,5 až 5 % hmotnostních 10 až 45%  
vodného roztoku hydroxidu sodného, promy-  
je vodou, vyhřeje za tlaku 0,001 až 0,1 MPa na teplotu 115 až 125 °C, profouká vzduchem a zfiltruje.

Uvedené estery jsou použitelné jako sou-  
část syntetických mazacích olejů.

Vynález řeší způsob přípravy esterů trimethylolpropanu a lineárních monokarboxylových kyselin C<sub>3</sub> až C<sub>13</sub> nebo jejich směsí katalytickou esterifikací.

Mezi nejdůležitější syntetické mazací oleje patří syntetické oleje na bázi esterů polyolů, které vykazují ve srovnání s mazacími oleji na bázi minerálních olejů lepší reologické vlastnosti za nízkých teplot, vynikající odolnost vůči zvýšené teplotě i kyselinám a vynikající viskozitní index. Základní složkou těchto olejů jsou estery lineárních monokarboxylových kyselin a polyolů, zejména trimethylolpropanu, neopentylglykolu a pentaerytritolu. Postup přípravy těchto esterů spočívá v katalytické esterifikaci a v izolaci esteru z reakční směsi. Pro tuto výrobu se používá celá řada technologických postupů, vycházejících ze snahy snížit energetickou náročnost výroby a dosáhnout požadované kvality vyrobeného esteru, neboť druh použitého katalyzátoru a finální úprava výrobku mají na kvalitu výsledného výrobku značný vliv. Britský patent č. 951 937 uvádí postup výroby esterů trimethylolpropanu a směsí lineárních monokarboxylových kyselin za přítomnosti kyseliny p-toluensulfonové nebo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Rovněž doporučuje přidávek těkavého organického rozpouštědla, například benzenu nebo xyleny, za účelem odstraňování esterifikační vody. Reakce probíhá při teplotě 115 až 180 °C tak dlouho, až produkt, po odstranění rozpouštědla a nezreagované kyseliny, má číslo kyselosti pod 0,5 mg KOH/g. Nezreagované kyseliny jsou odstraňovány roztokem hydroxidu alkalického kovu, těkavé nečistoty destilací a jiné nečistoty působením aktivního uhlí. Další zlepšení postupu je uvedeno v britském patentu č. 971 901, kde pro přípravu esterů trimethylolpropanu a směsí kyselin C<sub>3</sub> až C<sub>10</sub> jsou navrženy jako katalyzátory kyselina p-toluensulfonová, síran sodný, tetraalkyltitanáty, chlorid titaničitý nebo katalyzátory na bázi molekulových sít. US patent č. 3 326 965 navrhuje použití katalyzátorů na bázi titanu a zirkonia, zejména thiokyanátů, síranů, chloridů, případně látek o složení MX<sub>n</sub>, kde M je titan nebo zirkonium, X je halogen a n = 3 nebo 4. US patent č. 3 778 454 uvádí postup přípravy esterů trimethylolpropanu a směsí lineárních monokarboxylových kyselin C<sub>5</sub> až C<sub>9</sub> jednak bez katalyzátoru, případně za použití kyselých katalyzátorů, jako je kyselina sírová, kyselina p-toluensulfonová a sloučeniny titanu a zirkonia. S postupným vývojem leteckých proudových motorů se zvyšují nároky na vlastnosti mazacích olejů na bázi uvedených esterů, a to zejména u stability při tepelném namáhání, která se snižuje s počtem volných OH a COOH skupin v základním esteru. Dalším velmi významným faktorem je vliv stopového zbytku katalyzátoru na korozivně-oxidační stálost. Z toho hlediska je použití kyselých katalyzátorů a sloučenin titanu nežádoucí, protože odstranění zbytku těchto katalyzátorů z po-

lyolesterů je velmi obtížné, nákladné a nelze je odstranit kvantitativně.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob výroby esterů trimethylolpropanu a lineárních monokarboxylových kyselin podle vynálezu. Jeho podstatou je, že se k esterifikaci použije přebytku 5 až 40 % molárních kyselin nebo směsí kyselin a vlastní esterifikace se provádí za přítomnosti 0,001 až 5 % hmotnostních, vztaženo na celkové množství esterifikační násady, katalyzátoru na bázi směsi oktadekahydrátu síranu hlinitého a hydroxidu sodného v poměru 0,1 : až 5 : 1, s výhodou v poměru 2 : 1, při teplotách 140 až 250 °C, s výhodou při teplotách 215 až 220 °C, a za tlaku 0,01 až 0,11 MPa do hodnoty hydroxylového čísla 10. Nezreagované těkavé komponenty se následně oddělí destilací, jejich zbytky se vystripují vodní párou o teplotě 110 až 240 °C za tlaku 0,001 až 0,1 MPa a dále se oddělí katalyzátor. Takto připravený ester se zneutralizuje přidávkou 0,5 až 5 % hmotnostních 10 až 45% vodného roztoku hydroxidu sodného, promyje se vodou, vyhřeje za tlaku 0,001 až 0,1 MPa na teplotu 115 až 120 °C, profouká suchým vzduchem a zfiltruje. K esterifikační násadě je možno před esterifikací přidat 5 až 15 % hmotnostních těkavé organické látky, tvořící s vodou azeotropickou směs, jako je například benzen, toluen či xylen, a rovněž aktivní uhlí a křemelinu v množství 0,2 až 2 % hmotnostních, vztaženo na celkové množství esterifikační násady.

Využitím způsobu přípravy esterů trimethylolpropanu a lineárních monokarboxylových kyselin podle vynálezu lze zajistit výrobu syntetických mazacích olejů požadovaných vlastností, tj. s vysokou čistotou a velmi dobrou stabilitou při tepelné expozici. Vzhledem k navržené technologii je výrobní zařízení poměrně jednoduché a jeho životnost je dlouhá, protože se nepracuje s médii, která by zařízení korozivně napadala. Nesporným přínosem je možnost opakovaně vracet odloučený katalyzátor zpět do výrobního procesu ke katalýze esterifikace v dalších várkách, mimo úspor nákladů na katalyzátor přináší tato možnost významné zvýšení výtěžnosti hotového výrobku.

Praktický postup přípravy esterů trimethylolpropanu a lineárních monokarboxylových kyselin podle vynálezu je zřejmý z následujících příkladů.

#### Příklad 1

Do dvoulitrové čtyřhrdlé baňky se předložilo 134 g trimethylolpropanu, 461 g kyseliny kaprylové, 70 g xyleny, 2,67 g Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18 H<sub>2</sub>O, 1,34 g NaOH, 2,5 g karborafinu a 2,5 g křemeliny. K baňce se připevnilo míchadlo a destilační nástavec s chladičem, odvodňovací byretou a teploměrem. Do zbývajících dvou hrdel se upevnil vzorkovač a teploměr.

Topné hnízdo se začalo vyhřívat přes trafo tak, aby reakční směs nepěníla. Teplota směsi v závěru esterifikace se pohybovala v intervalu 220 až 225 °C. Po 3,5 h esterifikace se odebralo asi 10 g vzorku, hodnota hydroxylového čísla činila 9,5 a číslo kyselosti bylo stanoveno na 18 mg KOH/g. Esterifikační směs se zvážíla a přelila do tříhrdlé stripovací baňky, kde se párou odstripovala přebytková kyselina kaprylová a xylen. Stripování se provádělo při 200 °C po dobu 1 h, číslo kyselosti pokleslo na hodnotu 0,1 mg KOH/g. Katalyzátor se odfiltroval při 120 °C. Poté se ester neutralizoval po dobu 30 min při 95 °C roztokem 50 mg NaOH ve 100 ml vody. Po rozsazení se přidalo k esteru 100 ml vody a pral se při 95 °C po dobu 10 min. Po oddělení prací vody se ester vyhřál na 120 °C, jednu hodinu se profoukával vzduchem a zfiltroval. Získalo se celkem 455 g čistého esteru (88,8 % teorie) s následujícími vlastnostmi:

|                      |                                         |
|----------------------|-----------------------------------------|
| číslo kyselosti      | 0,022 mg KH/g                           |
| teplota tuhnutí      | pod -54 °C, nekálí se                   |
| teplota vzplanutí    | 254 °C                                  |
| viskozita při 100 °C | 3,60 mm <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup>  |
| viskozita při -40 °C | 3 157 mm <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> |

#### Příklad 2

Do esterifikační baňky se předložila směs lineárních monokarboxylových kyselin 204,8 g C<sub>7</sub>, 409,6 g C<sub>8</sub>, 204,8 g C<sub>9</sub> a 102,4 g C<sub>10</sub>, 268 g trimethylolpropanu, 70 g xylenu, 2,67 g oktadekahydrátu síranu hlinitého, 1,34 g pevného NaOH, 2,5 g karborafinu a 2,5 g křemeliny. Esterifikace s konečnou teplotou 220 °C proběhla za 4 hodiny do čísla kyselosti 18,6 mg KOH/g a hodnoty hydroxylového čísla 10. Xylen a přebytkové kyseliny byly vakuově oddestilovány a jejich zbytky vystripovány vodní párou při teplotě 200 °C, přičemž pokleslo číslo kyselosti na hodnotu

0,64 mg KOH/g. Katalyzátor s přídavnými hmotami se odfiltroval při teplotě 120 °C. Po neutralizaci, promytí a vysušení podle příkladu 1 se získalo celkem 928 g čistého esteru s následujícími vlastnostmi:

|                      |                                         |
|----------------------|-----------------------------------------|
| číslo kyselosti      | 0,028 mg KOH/g                          |
| teplota tuhnutí      | pod -54 °C, nekálí se                   |
| teplota vzplanutí    | 252 °C                                  |
| viskozita při 100 °C | 3,58 mm <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup>  |
| viskozita při -40 °C | 3 164 mm <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> |

#### Příklad 3

Do esterifikační baňky se předložilo 134 gramů trimethylolpropanu a 720 g směsi lineárních monokarboxylových kyselin o následujícím složení v procentech hmotnostních: C<sub>3</sub> 1,16 %, C<sub>4</sub> 5,39 %, C<sub>5</sub> 11,32 %, C<sub>6</sub> 16,88 %, C<sub>7</sub> 17,36 %, C<sub>8</sub> 15,24 %, C<sub>9</sub> 11,28 %, C<sub>10</sub> až C<sub>13</sub> 21,67 %. Dále se přidal katalyzátor o složení: 2,67 g Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18 H<sub>2</sub>O, 1,34 gramu NaOH, 2,5 g karborafinu, 2,5 g křemeliny a 70 g xylenu. Esterifikace s konečnou teplotou 220 °C proběhla za 6 h do hydroxylového čísla 10 a do hodnoty čísla kyselosti 24 mg KOH/g. Po vydestilování přebytku kyselin a xylenu se jejich zbytky vystripovaly párou o teplotě 180 °C a tlaku 0,01 MPa a odfiltroval se katalyzátor. Číslo kyselosti meziproductu se snížilo na hodnotu 1,21 mg KOH/g. Dále byla provedena neutralizace roztokem 2 g NaOH ve 100 ml vody při 95 °C a následně se ester vypral 100 ml vody. Po 1 h sušení za tlaku 0,01 MPa a teplotě 120 °C, profoukání vzduchem a filtrací, bylo získáno 407 g esteru s následujícími vlastnostmi:

|                      |                                         |
|----------------------|-----------------------------------------|
| číslo kyselosti      | 0,032 mg KOH/g                          |
| teplota tuhnutí      | pod -54 °C, nekálí se                   |
| teplota vzplanutí    | 253 °C                                  |
| viskozita při 100 °C | 3,56 mm <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup>  |
| viskozita při -40 °C | 3 155 mm <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> |

#### PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy esterů trimethylolpropanu a lineárních monokarboxylových kyselin C<sub>3</sub> až C<sub>13</sub> nebo jejich směsí katalytickou esterifikací, vyznačující se tím, že se k esterifikaci použije přebytku 5 až 40 % molárních uvedených kyselin nebo uvedených směsí kyselin a vlastní esterifikace se provádí za přítomnosti 0,001 až 5 % hmotnostních, vztaženo na celkové množství esterifikační násad, katalyzátoru na bázi směsi oktadekahydrátu síranu hlinitého a hydroxidu sodného v poměru 0,1 : 1 až 5 : 1, při teplotách 140 až 250 °C a za tlaku 0,01 až 0,11 MPa do hodnoty hydroxylového čísla 10, načež se nezureagované těkavé komponenty oddělí destilací, jejich zbytky se vystripují vodní párou o teplotě 110 až 240 °C za tlaku 0,001 až 0,1 MPa a dále se oddělí

katalyzátor, přičemž se ester zneutralizuje přídavkem 0,5 až 5 % hmotnostních 10 až 45% vodného roztoku hydroxidu sodného, promyje se vodou, vyhřeje se za tlaku 0,001 až 0,1 MPa na teplotu 115 až 125 °C, profouká se suchým vzduchem a zfiltruje.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se k esterifikační násadě přidá 5 až 15 % hmotnostních, vztaženo na celkové množství esterifikační násad, těkavé organické látky, tvořící s vodou azeotropickou směs.

3. Způsob podle bodu 1, případně bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se k esterifikační násadě přidá aktivní uhlí a křemelina v množství 0,2 až 2 % hmotnostních, vztaženo na celkové množství esterifikační násad.