



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 21.05.79 (P. 215780)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.12.80

Opis patentowy opublikowano: 25.07.1983

Int. Cl.³ C10M 3/08

Twórcy wynalazku: Józef Gibas, Gerard Bekierz, Jerzy Celejewski, Jerzy Juzoń, Franciszek Brzuchacz, Stanisław Pacek, Zdzisław Górecki

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Bla-chownia”, Kędzierzyn-Koźle (Polska)

Sposób wytwarzania bezolejowego koncentratu płynów hydraulicznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania bezolejowego koncentratu przeznaczonego do sporządzania wodnych płynów hydraulicznych stosowanych w hydraulice siłowej głównie w przemyśle górnictwym.

Znane są bezolejowe koncentraty przeznaczone do sporządzania wodnych płynów hydraulicznych. Najpopularniejsze z nich to ciecz, zawierające wodne roztwory polimerów tlenku etylenu, tlenków propylenu. Skład tych środków dobierany jest tak, by ciecz hydrauliczna charakteryzowała się wysokim indeksem viskozowym zbliżonym do lepkości olejów mineralnych. Mieszaniny takie charakteryzują się dobrymi własnościami fizyko-chemicznymi, przy jedynie dostatecznej smarności, przeważnie gorszej od smerności olejów mineralnych.

Ze względu na niską smarność, zastosowanie wodnych roztworów polimerów w urządzeniach hydraulicznych pociąga za sobą znaczne zużycie urządzeń i aparatów w tym głównie pomp ciśnieniowych, co powoduje skrócenie ich żywotności w porównaniu ze stosowaniem emulsji wodno-olejowych. Omówione mankamenty cieczy hydraulicznych na bazie polimerów tlenku etylenu są powodem, że ciągle jeszcze trwają badania nad udoskonaleniem składu cieczy hydraulicznych. Mimo tych mankamentów posiadają one jednak znaczną przewagę nad koncentratami olejowymi, w przypadku konieczności stosowania zasolonych

2

wód, gdyż pozwalają wykorzystać do sporządzania płynów hydraulicznych wody o różnym wysokim zasoleniu bo do około 100°n. Natomiast przy użyciu koncentratu olejowego można sporządzać ciecz hydrauliczne w postaci emulsji wodno-olejowych z wykorzystaniem wód o twardości do około 25°n. Ponadto koncentraty olejowe są palne i dlatego sporządzanie emulsji musi odbywać się na powierzchni ziemi co powoduje konieczność transportu znacznych ilości płynów do podziemi kopalń.

Niestety nie ma uniwersalnej cieczy hydraulicznej, która nadawałaby się do wszystkich układów hydraulicznych, stąd też skład poszczególnych cieczy hydraulicznych dobierany jest tak, aby spełniał określone wymagania, poza wymaganiami ogólnymi. Stąd też wąski zakres stosowania poszczególnych cieczy hydraulicznych.

Z opisu patentowego PRL nr 47724 znany jest płyn do hamulców hydraulicznych o następującym składzie: 55—75 części wagowych glikolu etylenowego, 24,5—44,5 części wagowych alkoholu butylowego oraz stabilizatora. Jako stabilizator stosuje się 0,2—0,3 części wagowych dwumetyloaminy lub 0,1—0,3 części wagowych dwuetyloaminy albo fenylenodwuaminy.

Inny płyn do urządzeń hydraulicznych zawiera jako składniki podstawowe mieszaninę alkoholu dwuacetonowego z olejem rycynowym a jako inhibitory mieszaninę składającą się z 0,05—10,1% wagowych adypinianu dwusodowego, 0,25—0,35% wa-

gowych fenotiazyny 0,005—0,02% wagowych chinizaryny oraz z 0,001—0,003% wagowych oleju silikonowego (opis patentowy PRL nr 51768).

Obydwie opisane ciecz są przeznaczone do bezpośredniego stosowania w urządzeniach hydraulicznych, bez sporządzania roztworów wodnych. Niepalna ciecz hydrauliczna przeznaczona do przenoszenia energii w napędach hydraulicznych takich jak górnicze obudowy hydrauliczne, wrębarki kombajny czy popychaki opisana jest w opisie patentowym PRL nr 59560. Ciecz ta zawiera 20—70 części wagowych powietrzno-suchego lignino-sulfonianu wapniowego, 20—100 części wagowych gliceryny lub pentaerytrytu oraz 20—40 części wagowych wody. Jeszcze inna ciecz przeznaczona do tego samego celu składa się z 25 części wagowych ligninosulfonianu wapniowego, 5—100 części wagowych gliceryny, 15—100 części wagowych poliglikolu o ciężarze cząsteczkowym od 100 do 4000, 0,01 do 0,1 części wagowych oleju metylosilikonowego oraz 20—400 części wagowych wody zawierającej inhibitory korozji (opis patentowy PRL nr 89975).

Znany jest sposób wytwarzania niepalnego, bezolejowego koncentratu do produkcji nieemulsyjnych cieczy hydraulicznych na wodach o twardości do 100°n polegający na zmieszaniu 10—60 części wagowych poliglikolu etylenowego o ciężarze cząsteczkowym od 150 do 900 lub poliglikolu propylenowego o ciężarze cząsteczkowym od 130 do 300 lub mieszaniny obu poliglikoli w dowolnym stosunku, najkorzystniej z zablokowanymi grupami hydroksylowymi za pomocą jednofunkcyjnego silanu lub alifatycznego dwuustru kwasu fosforowego z 0,1—1 częściami wagowymi benzotriazolu, 0,001—0,003 częściami wagowymi wskaźnika pH takiego jak fenoloftaleina i czerwien metylowa w stosunku 1:1 i tak przygotowaną mieszaninę wprowadza się w temperaturze 50—70°C przy ciągłym mieszaniu do roztworu składającego się z 20—40 części wagowych wody odmineralizowanej, zawierającej 3—20 części wagowych azotynu sodowego, 0—6 części wagowych benzotriazolu i 0,001—0,5 części wagowych formaliny.

Opisane koncentraty chociaż znacznie lepsze od stosowanych powszechnie olejów samoemulgujących mają też pewne mankamenty. Płyny hydrauliczne sporządzone z nich i wody o twardości powyżej 25°n posiadają niskie własności smarne. Powoduje to szybkie zużycie części maszyn współpracujących, szczególnie pomp oraz zawieszanie się rozdzielaczy w obudowach samokroczących. Po dłuższym okresie pracy urządzeń wypełnionych takimi płynami wydzielają się drobne zawiesiny spolimerizowanych substancji, zatykające filtry.

Otrzymywanie koncentratów do bezolejowych płynów smarnych polega przeważnie na zmieszaniu w odpowiedniej kolejności i odpowiednich warunkach wszystkich składników.

Istotą wynalazku jest prowadzenie procesu sporządzania bezolejowego koncentratu do płynów hydraulicznych w następujący sposób; 50—60 części wagowych produktu przyłączenia średnio 14 moli tlenu do 1 mola nonylofenolu ogrzewa się do temperatury 70° i alkaliczuje 0,05—0,2 częściami

wagowymi wodorotlenku sodowego a następnie przy ciągłym mieszaniu wprowadza 30—35 części wagowych ogrzanego do około 50°C glikolu dwupropylenowego, utrzymuje temperaturę mieszania w granicach 50—70°, po czym wprowadza 1,0—3,0 części wagowych mieszaniny etanoloamin, w której na 100 części wagowych przypada 2—6 części wagowych monoetanoloaminy, 7—12 części wagowych dwuetanoloaminy oraz 83—88 części wagowych trójetanoloaminy. Po wymieszaniu wszystkich składników do mieszaniny wprowadza się 5—17 części wagowych podgrzanej do temperatury 50—70°C odmineralizowanej wody, a po wymieszaniu całość chłodzi się do temperatury 20—35°C.

Otrzymany koncentrat po zmieszaniu z dodatkami antykorozyjnymi i wodą przemysłową nawet o wysokim stopniu zasolenia i wysokich twardościach daje płyn smarny nadający się do stosowania w urządzeniach hydraulicznych głównie w górnictwie. Zaletą koncentratu według wynalazku jest jego niska temperatura krzepnięcia wynosząca —30 do —20°C oraz lepkość w granicach 30—40 $\times 10^{-6}$ m²/s w temperaturze 50°C.

Zachowanie parametrów i kolejność mieszania składników w sposobie według wynalazku jest istotne. Zmiana kolejności dozowania składników powoduje otrzymanie bądź produktu mętnego, bądź silnie pniącego, bądź o wyższej temperaturze krzepnięcia i innej lepkości. Zalkalizowanie produktu oksyetylacji nonylofenolu wodorotlenkiem ma na celu zapobieżenie reakcji oksyetylalu nonylofenolu z etanoloaminami. Wprowadzenie zbyt dużej ilości wodorotlenku powoduje powstanie silnie pniącego produktu, co utrudnia mieszanie i wprowadzanie składników koncentratu. Wprowadzenie wody do mieszaniny obniża temperaturę krzepnięcia koncentratu. Wprowadzenie wody jako ostatniego składnika zapobiega pienieniu nie tylko w czasie sporządzania koncentratu, ale również zapewnia uzyskanie produktu pozbawionego własności pianotwórczych. Produkt, do którego nie wprowadzono wody wykazuje temperaturę krzepnięcia w granicach 0 do +5°C.

Przykład I. 55 kg zalkalizowanego 550 g wodorotlenku sodowego produktu przyłączenia 14 moli tlenu do 1 mola nonylofenolu ogrzano do temperatury 70°C mieszając wdozowano 33 kg glikolu dwupropylenowego. Stale mieszając utrzymywano mieszaninę w temperaturze 50°C i w tej temperaturze wprowadzono 1,4 kg ogrzanej do 60°C mieszaniny etanoloamin o następującym składzie procentowym: 4% monoetanoloaminy, 9% dwuetanoloaminy i 87% trójetanoloaminy, następnie przy ciągłym mieszaniu wprowadza stopniowo 10,6 kg odmineralizowanej wody. Po ujednoliceniu produkt schłodzono do temperatury 30°C. Uzyskano jednorodny, pozbawiony własności pniących produkt o lepkości 27,5 $\times 10^{-6}$ m²/s w temperaturze 50°C i temperaturze krzepnięcia —25°C. Uzyskany produkt jest stabilny w czasie do 6 miesięcy.

Płyn sporządzony z tego koncentratu, inhibitorów korozji i wody przemysłowej o zasoleniu 200 mg/dm³ chlorków i 400 mg/dm³ siarczanów twardości 21,5 mval/dm³, co odpowiada 60°n po-

siada doskonałe własności smarne i stosowany być może jako płyn hydrauliczny do hydraulicznych urządzeń górniczych. Taki płyn hydrauliczny jest cieczą wytrzymałą na działanie temperatur w granicach -10 do 70°C .

Dla porównania własności otrzymanego produktu wykonano próbę porównawczą, w której użyto składniki w takich samych proporcjach, z tym jednak, że do zalkalizowanego produktu przyłączenia 14 moli tlenku etylenu do 1 mola nonylofenolu dodano wodę, nastąpiło wówczas bardzo silne spienienie uniemożliwiające dozowanie następnych składników, po odpadnięciu piany, bardzo wolno dozowano zimny glikol (dozowanie glikolu na ciepło nie było możliwe z powodu silnego pienienia) i mieszaninę etanoloamin, produkt po długotrwałym przerywanym mieszaniu uległ homogenizacji, powstała jednak trudna do usunięcia piany.

Przykład II. Produkt przyłączenia średnio 14 moli tlenku etylenu do 1 mola nonylofenolu ogrzewa się do temperatury 70°C i alkalizuje 0,05% wag. wodorotlenku sodowego. Otrzymaną ciecz o $\text{pH} = 8,1$ odważa się i wprowadza do reaktora 58,5 kg tego produktu, przy ciągłym mieszaniu dozuje się następnie 35 kg ogrzanego do temperatury 50°C glikolu dwupropylenowego, po ogrzaniu zawartości mieszalnika do 70°C wprowadza się do niego 1,5 kg mieszaniny etanoloamin o następującym składzie procentowym: 5% wag. monoetanolaminy, 12% wag. dwumetyloaminy, 83% wag. trójetanolaminy. Po dokładnym wymieszaniu składników dozuje się jeszcze 5 kg zdemineralizowanej podgrzanej wody, a następnie schładza produkt do temperatury około 30°C . Otrzymany produkt posiada w temperaturze 50°C lepkość $52 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ oraz temperaturę krzepnięcia bliską -3°C .

Przykład III. Produkt przyłączenia średnio 14 moli tlenku etylenu do 1 mola nonylofenolu ogrzewa się do temperatury 70°C i alkalizuje 0,2% wag. wodorotlenku sodowego. Otrzymaną ciecz o $\text{pH} = 8,9$ odważa się i wprowadza do reaktora 50 kg tego produktu, przy ciągłym mieszaniu dozuje się następnie 30 kg ogrzanego do temperatury 50°C glikolu dwupropylenowego, po ogrzaniu zawartości mieszalnika do 70°C wprowadza się do niego 3,0 kg mieszaniny etanoloamin o następują-

cym składzie procentowym: 2% wag. monoetanolaminy, 10% wag. dwuetanolaminy, 88% wag. trójetanolaminy. Po dokładnym wymieszaniu składników dozuje się jeszcze 17 kg zdemineralizowanej podgrzanej wody, a następnie schładza produkt do temperatury około 30°C . Otrzymany produkt posiada w temp. 50°C lepkość $18 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ oraz temperaturę krzepnięcia bliską -3°C .

Przykład IV. Produkt przyłączenia średnio 14 moli tlenku etylenu do 1 mola nonylofenolu ogrzewa się do temperatury 70°C i alkalizuje 0,08% wag. wodorotlenku sodowego. Otrzymaną ciecz o $\text{pH} = 8,2$ odważa się i wprowadza do reaktora 60 kg tego produktu, przy ciągłym mieszaniu dozuje się następnie 30 kg ogrzanego do temperatury 50°C glikolu dwupropylenowego, po ogrzaniu zawartości mieszalnika do 70°C wprowadza się do niego 1,0 kg mieszaniny etanoloamin o następującym składzie procentowym: 6% wag. monoetanolaminy, 7% wag. dwuetanolaminy, 87% wag. trójetanolaminy. Po dokładnym wymieszaniu składników dozuje się jeszcze 9 kg zdemineralizowanej, podgrzanej wody, a następnie schładza produkt do temperatury około 30°C . Otrzymany produkt posiada w temp. 50°C lepkość $48 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ oraz temperaturę krzepnięcia -15°C .

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania bezolejowego koncentratu płynów hydraulicznych, **znamienny tym, że** 50—60 części wagowych produktu przyłączenia średnio 14 moli tlenku etylenu do 1 mola nonylofenolu ogrzewa się do temperatury 70°C i wprowadza 0,05—0,2 części wagowych wodorotlenku sodowego następnie przy ciągłym mieszaniu wprowadza się 30—35 części wagowych ogrzanego do około 50°C glikolu dwupropylenowego, utrzymuje temperaturę mieszania w granicach $50-70^{\circ}\text{C}$, po czym wprowadza 1,0—3,0 części wagowych mieszaniny etanoloamin, w której na 100 części wagowych przypada 2—6 części wagowych monoetanolaminy, 7—12 części wagowych dwumetyloaminy oraz 83—88 części wagowych trójetanolaminy, a po wymieszaniu wprowadza się 5—17,0 części wagowych podgrzanej odmineralizowanej wody, po czym całość chłodzi do temperatury $20-35^{\circ}\text{C}$.