



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 16.04.76 (P. 188863)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 21.11.77

Opis patentowy opublikowano: 15.10.1979

Int. Cl². C09K 5/00

Twórcy wynalazku: Alfred Bednarski, Włodzimierz Montewski, Franciszek Steinmec, Stanisław Ligęza, Stefan Patzau

Uprawniony z patentu: Instytut Technologii Nafty, Kraków (Polska)

Olejowy nośnik ciepła

1

Przedmiotem wynalazku jest olejowy nośnik ciepła dla potrzeb przemysłowych instalacji grzewczych pracujących w zakresie temperatur od —130°C do +360°C.

Zasadniczą cechą charakteryzującą przydatność eksploatacyjną nośników ciepła jest ich odporność termiczna oraz termooksydacyjna w podwyższonych temperaturach pracy. Wskutek degradacji termicznej i procesów oksydacyjnych na ściankach wymienników ciepła odkładają się osady. Osady te znacznie zmniejszają skuteczność przenoszenia ciepła i są powodem częstych przestojów.

Górna temperatura pracy nośników ciepła na bazie olejów węglowodorowych ograniczona jest powstawaniem produktów krakowania o niskiej temperaturze początku wrzenia, powodujących wzrost ciśnienia w układzie oraz tworzeniem substancji o dużych ciężarach molekularnych typu asfaltenów. Proces ten prowadzi do powstania koksu, który razem z zanieczyszczeniami nieorganicznymi tworzy stałą powłokę na powierzchniach wymienników ciepła.

Dolna temperatura stosowania nośnika ciepła jest zależna od typu pompy oraz temperatury krzepnięcia nośnika ciepła.

Dla olejów pochodzenia węglowodorowego — naturalnych, syntetycznych oraz ich mieszanin wydzielanie osadów wzrasta szczególnie w temperaturach rzędu 200°C i powyżej. W celu ograniczenia wydzielania osadów z olejów w temperaturach po-

2

wyżej 200°C stosuje się oleje węglowodorowe o specjalnie dobranym składzie. Istotną tutaj jest procentowa zawartość w oleju węglowodorów aromatycznych, żywic oraz inhibitorów destrukcji węglowodorów-antyutleniaczy typu fenoli oraz amin.

Stwierdzono, że nośniki ciepła na bazie olejów o dużej stabilności termicznej i termooksydacyjnej wytworzyć można przez wprowadzenie w skład olejowego nośnika ciepła w charakterze inhibitora powstawania osadów na powierzchniach wymienników ciepła sulfonianów metali ziem alkalicznych o rezerwie alkalicznej typu węglanowego lub wodorotlenowego oraz estrów alkenotiofosfonowych i/lub imidów alkenobursztynowych.

Istotą wynalazku jest zastosowanie do olejów pochodzenia mineralnego, syntetycznego lub ich mieszanin o temperaturze początku wrzenia powyżej 300°C oraz temperaturze wrzenia 5% frakcji powyżej 360°C zawierających minimum 20% wagowych węglowodorów aromatycznych oraz maksimum 4% wagowych żywic, oznaczonych według normy PN-72/C-4025. W charakterze inhibitora powstawania osadów stosuje się alkiloarylosulfoniany i/lub naftosulfoniany metali ziem alkalicznych o rezerwie alkalicznej typu węglanowego i/lub wodorotlenowego do 400 mg KOH/g w ilości do 5% wagowych, korzystnie do 2% wagowych oraz do 6% wagowych korzystnie do 3% wagowych imidu alkenobursztynowego o ciężarze cząsteczkowym 1000—1600 oraz zawartości azotu do 2,5% wago-

wych i/lub estru alkenotiofosfonowego o ciężarze cząsteczkowym do 1500 oraz zawartości fosforu do 2% wagowych.

Przykład. Sporządzono 4 różne mieszanki, które poddano testom odporności termooksydacyjnej w temperaturze 200°C oraz badaniom skłonności olejów na tworzenie osadów w temperaturze 330°C w aparacie Panel Coking. Mieszanka A₀ stanowi olej bazowy bez dodatków, natomiast mieszanki A, B, C — stanowią mieszaninę oleju bazowego A₀ z różnymi dodatkami, których ilość i typ podane są w tabeli.

Do sporządzenia mieszanek użyto oleju węglowodorowego o właściwościach: gęstość w 20°C 0,891 g/cm³, lepkość w 100°C 4,51 cSt, temperatura zapłonu w tyglu otwartym 198°C, temperatura krzepnięcia —35°C, zawartość pozostałości po skokowaniu 0,013% wagowych i analizie chromatograficznej: węglowodory aromatyczne 60,1% wagowych, węglowodory parafinowo-naftenowe 38,2% wagowych oraz zawartości żywicy 0,7% wagowych. Ilość węgla aromatycznych wynosiła 24,4% wagowych, ilość węgla naftenowych 9,43% wagowych oraz ilość węgla parafinowych 66,15% wagowych. Do sporządzenia mieszanek A, B i C użyto następujących dodatków:

- naftenosulfonian barowy — rezerwa alkaliczna typu wodorotlenowego 101 mg KOH/g. Średni ciężar cząsteczkowy grupy sulfonianowej 435. Popiół siarczanowy 28% wagowych.
- alkiloarylosulfonian wapniowy — rezerwa alkaliczna typu węglanowego 295 mg KOH/g. Średni ciężar cząsteczkowy grupy sulfonianowej 429. Popiół siarczanowy 39,7% wagowych.
- alkiloarylosulfonian wapniowy — rezerwa alkaliczna typu węglanowego 402 mg KOH/g. Średni ciężar cząsteczkowy grupy sulfonianowej 438. Popiół siarczanowy 52% wagowych.
- imid alkenobursztynowy — 50% roztwór olejowy. Zawartość azotu 0,8% wagowych. Średni ciężar cząsteczkowy imidu alkenobursztynowego 1450.

	Mieszanki			
	A ₀	A	B	C
Olej węglowodorowy (% wagowy)	100,0	93,0	92,7	95,2
Dodatki:				
— naftenosulfonian barowy (% wagowy)	—	4,5	—	—
— alkiloarylosulfonian wapniowy (% wagowy)	—	—	—	3,0
— alkiloarylosulfonian wapniowy (% wagowy)	—	—	3,0	—
— imid alkenobursztynowy (% wagowy)	—	2,5	—	1,8
— ester alkenotiofosfonowy (% wagowy)	—	—	4,3	—

— ester alkenotiofosfonowy — 50% roztwór olejowy. Zawartość fosforu 0,8% wagowych. Średni ciężar cząsteczkowy estru alkenotiofosfonowego 1380.

- 5 Testy określające przydatność mieszanek A₀, A, B i C. Odporność termooksydacyjną określono wg PN-67/C-04080 w temperaturze 200°C przy przepływie powietrza 5 l/h, w obecności katalizatora miedzi o czystości 99,9% w ciągu 16 godzin.

10

Kryteria oceny	Mieszanki			
	A ₀	A	B	C
— iloraz lepkości w 50°C	1,25	1,20	1,14	1,05
— różnica pozostałości po skokowaniu	0,85	0,63	0,51	1,30
— osady (po próbie)	ślady	brak	brak	brak

25

Badanie skłonności olejów do tworzenia osadów w wysokich temperaturach oznaczono na aparacie Panel Coking w temperaturze 330°C i przy przepływie powietrza 30 l/h w ciągu 8 godzin.

30

Kryteria oceny:	Mieszanki			
	A ₀	A	B	C
— przyrost lepkości % w temp. 50°C	131	92	86	57
— przyrost masy na płytkach w mg	187	79	75	64

35

40

45

Zastrzeżenia patentowe

- 50 1. Olejowy nośnik ciepła pracujący w zakresie temperatur od —30 do 360°C zawierający olej węglowodorowy o temperaturze wrzenia 5% frakcji powyżej 360°C oraz inhibitory powstawania osadów na powierzchniach wymienników ciepła, **znamienny tym**, że w charakterze inhibitorów powstawania osadów zawiera do 5% wagowych korzystnie do 3% wagowych alkiloarylosulfonianów lub naftosulfonianów metali ziem alkalicznych o rezerwie alkalicznej do 400 mg KOH/g typu węglanowego lub wodorotlenowego oraz do 6% wagowych, korzystnie do 3% wagowych imidu alkenobursztynowego o ciężarze cząsteczkowym 1000 do 1600 oraz zawartości azotu do 2,5% wagowych lub estru alkenotiofosfonowego o ciężarze cząsteczkowym 900 do 1500 oraz zawartości fosforu do 2% wagowych.

65

2. Olejowy nośnik ciepła według zastrz. 1, **znamienny tym**, że olej węglowodorowy zawiera minimum 20% wagowych węglowodorów aromatycz-

nych mających 3—45% węgla aromatycznych, 5—35% węgla naftenowych, 30—80% węgla parafinowych oraz do 4% żywic.