

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

134 329

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 82 11 04 /P. 238 867/

Pierwszeństwo: 81 11 05 Stany
Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 83 07 04

Opis patentowy opublikowano: 1986 11 29

CZYTELNIJA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.³ C09K 3 18

Twórcy wynalazku: Virgil Henry Cargle, Wilbur Lee Bridges, Max Leo Robbins

Uprawniony z patentu: Exxon Research and Engineering Company; Florham Park
/Stany Zjednoczone Ameryki/

ŚRODEK KONDYCJONUJĄCY ZAPOBIEGAJĄCY ZAMARZANIU

Przedmiotem wynalazku jest środek kondycjonujący zabezpieczający zwilżone wodą powierzchnie przed zmrzaniem między sobą w temperaturach zamarzania wody.

Jeżeli wilgoć powierzchniowa znajdująca się na powierzchniach ciał stałych zamarznie, to lód działa jak silne spoiwo, utrzymujące cząstki razem w masie. Na przykład węgiel zawierający zaledwie 4% wilgoci będzie po zamarznięciu tak silnie przylegał, że trzeba stosować specjalne zabiegi, żeby rozbić zmrózoną masę. Tak więc, staje się trudne rozładowanie lub załadowywanie wagonów kolejowych lub samochodów ciężarowych i innych środków transportu używanych do przewożenia węgla, rud mineralnych i innych rozdrobnionych ciał stałych. Również występują trudności przy pobieraniu węgla z hałd na wolnym powietrzu w celu zastosowania go jako paliwo lub do innych celów. Rozładowanie zmrózonego węgla z wagonów kolejowych zabiera dużo czasu, co prowadzi do blokowania pochylni hałd i może często powodować pozostawianie aż 30-60 ton węgla na wagonie. Do rozładowywania zmrózonych wagonów próbowano stosować różne techniki, takie jak wibracje, lance z parą wodną, rozpalanie ognia pod wagonem, ogrzewanie promieniami podczerwonymi w specjalnych, ogrzewanych powierzchniach a nawet rozsadzanie dynamitem.

Inne próby polegały na modyfikowaniu chemicznym środowiska sąsiadującego z powierzchniami cząstek. Do wilgotnego węgla dodawano podczas załadunku sole, chlorek sodu i chlorek wapnia, uzyskując w pewnym stopniu ograniczenie trudności wywołanych zamarzaniem. Jednak sole te przyczyniają się do korozji wszystkich urządzeń, z którymi kontaktują się ciała stałe i są szkodliwe dla procesu koksowania, o ile zostaną zastosowane do węgla przeznaczonego do koksowania. Uzyskano problematyczne wyniki stosując olej do zabezpieczania przed zamarzaniem. Do oleju dodawano rozpuszczalne w nim środki powierzchniowo-czynne, ale wyniki były wątpliwe. Stosowano również glikol etylenowy, ale mimo korzystnych rezultatów, nie został użyty na szerszą skalę z powodu wysokiej ceny takiej obróbki.

Z literatury patentowej znane są pewne sposoby rozwiązania problemu zamarzania części ciał stałych.

Z opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 4117214 znany jest środek do obniżania ilości tworzącego się lodu, który zawiera /1/ rozpuszczalny w wodzie związek wielohydroksylowy jednoalkiloeteru i /2/ rozpuszczalny w wodzie, nietlotny związek organiczny zawierający taką grupę hydrofilową jak grupa aminowa, karboksylowa lub karboksylanowa, w ilości skutecznej, np. rzędu około 0,25-5% wagowych składników /1/ i /2/ w stosunku do wody. Z opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 3298804 znany jest sposób zabezpieczenia przed zmrzaniem cząstek węgla między sobą polegający na zastosowaniu kompozycji węglowodoru i danej grupy związków powierzchniowo-czynnych. Z opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 3794472 znany jest sposób traktowania węgla emulsją przeciwdziałającą zamarzaniu a z opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 4225317 znany jest sposób spryskiwania cząstek węgla przed zamrożeniem skuteczną ilością roztworu w ciekłym węglowodorze niejonowym środka powierzchniowo-czynnego o wartości HLB w zakresie 9,5-11,0.

Środek według wynalazku składa się z co najmniej skutecznej ilości ciekłego roztworu węglowodorowego mieszaniny anionowego środka powierzchniowo-czynnego, m. in. rozpuszczalnej w wodzie soli kwasu alkiloarylosulfonowego, i niejonowego środka powierzchniowo-czynnego, przy czym mieszanina ta ma wartość HLB co najmniej 12. Ilości anionowego i niejonowego środka powierzchniowo-czynnego w ciekłym węglowodorze, zwykle zawarte są w zakresie 0,5-50% wagowych.

Chociaż środek według wynalazku ma zastosowanie do traktowania różnych rozdrobnionych ciał stałych zawierających wilgoć na powierzchni, w celu zabezpieczenia ich przed zlepianiem po zamrożeniu, to największe zastosowanie znajduje on przy traktowaniu cząstek węgla w czasie chłodnej pogody zimowej.

Jak podano poprzednio, mieszanina anionowego środka powierzchniowo-czynnego i niejonowego środka powierzchniowo czynnego powinna mieć wartość HLB co najmniej 12. HLB dotyczy tak zwanego Atlas HLB System, który jest opisany w publikacji zatytułowanej The Atlas HLB System, wydanie 4-te, opublikowane przez Atlas Chemical Industries, 1963.

Korzystne mieszaniny środków powierzchniowo-czynnych według wynalazku znajdują się w średnim zakresie HLB i dlatego mają skłonność do wykazywania zarówno właściwości hydrofilowych jak i hydrofobowych. Te środki powierzchniowo-czynne mogą być dalej określone tym, że mają zdolność do tworzenia emulsji olej w wodzie lub woda w oleju, w zależności od określonego stosunku wody i oleju, które są emulgowane. Tak więc, jeżeli przeważa woda, to tworzy się emulsja olej w wodzie, natomiast jeżeli przeważa olej, to tworzy się emulsja wody w oleju.

Anionowym środkiem powierzchniowo-czynnym w mieszaninie według wynalazku może być związek uważany za sól kwasu alkiloarylosulfonowego o ogólnym wzorze $R_n\text{-Ar-SO}_3\text{M}$, w którym R oznacza 1-5 grup alkilowych, które mogą być takie same lub różne, i co najmniej jedną grupę alkilową zawierającą 8-16 atomów węgla, n oznacza liczbę całkowitą 1-5, Ar oznacza grupę aryłową, która może być dalej podstawiona, a M oznacza kation organiczny lub nieorganiczny. M może oznaczać metal alkaliczny, taki jak sód lub potas lub zasadę amoniową, taką jak czwartorzędowa grupa amoniowa lub czwartorzędowa grupa amonowa, która może być etoksylovana dla polepszenia właściwości. Stwierdzono, że najlepsze wyniki uzyskuje się jeżeli jedna grupa alkilowa zawiera 10-14, optymalnie około 12 atomów węgla. Korzystna jest sól jednoetanoloaminowa kwasu dodecylobenzenosulfonowego.

Niejonowym środkiem powierzchniowo-czynnym jest związek z grupy etoksylovanych alkilofenolo, taki jak etoksylovane oktylofenole, etoksylovane nonylofenole i etoksylovane dwunonylofenole. Korzystnym, niejonowym środkiem powierzchniowo-czynnym jest dwunonylofenol, który poddano reakcji z 9 molami tlenu etylenu.

Stosunek wagowy kondycjonującej zamarzanie kombinacji anionowego i niejonowego środka powierzchniowo-czynnego zawarty jest w zakresie 10:1 do 1:4. Korzystny jest zakres 5:1 do 1:2, najkorzystniej 10:3.

Ciekły węglowódor spełnia funkcję nośnika dla mieszaniny środków powierzchniowo-czynnych, który pozwala otrzymać preparat ciekły. Ciekły preparat jest emulgowany dalej wodą powlekającą dookoła cząstki poddawane obróbce. Chociaż można stosować dowolny, zwykły węglowódor ciekły, to korzystne jest stosowanie głównie alifatycznego oleju węglowodorowego, takiego jak olej napędowy do silników wysokoprężnych nr 2. Innymi cieczami

organicznymi, które można stosować są benzyny ciężkie, nafty, czyste ciecze węglowodorowe, takie jak biały olej i podobne.

W pewnych przypadkach jest korzystne, żeby do oleju dodać 0,5-10% wagowych wody, która działa jako współrozpuszczalnik środków powierzchniowo-czynnych, dzięki czemu więcej środków powierzchniowo-czynnych może być rozpuszczone w oleju. Typowy środek według wynalazku, kompozycja X składa się z 6,4% wagowych dwunonylofenolu poddanego reakcji z 9 molami tlenu etylenu, 19,9% wagowych soli jednoetanoloaminowej kwasu dodecylobenzeno-sulfonowego i 73,7% wagowych oleju napędowego do silników wysokoprężnych nr 2.

W pewnych okolicznościach, zwłaszcza jeżeli środek kondycjonujący zamarzanie wystawiony jest na działanie niskich temperatur, aby zapobiec niskotemperaturowemu oddzieleniu się anionowego i/lub niejonowego środka powierzchniowo-czynnego do preparatu dodaje się do 10 zwykle 2-4% wagowych współrozpuszczalnika. Współrozpuszczalnikami są związki z grupy eterów jednoalkilowych glikolu alkilenowego, alkanole o 2-5 atomach węgla i ich mieszaniny. Reprezentatywnymi współrozpuszczalnikami są etery, takie jak eter jednopropylowy glikolu etylenowego, eter jednoetylowy glikolu etylenowego, eter jednometylowy glikolu etylenowego, eter jednobutyłowy glikolu etylenowego, eter jednometylowy glikolu dwuetylenowego, eter jednoetylenowy glikolu dwuetylenowego, eter n-butyłowy glikolu dwuetylenowego, eter jednometylowy glikolu propylenowego, eter jednometylowy glikolu dwupropylenowego i eter jednometylowy glikolu trójpropylenowego i alkanole zawierające łańcuch prosty lub rozgałęziony, korzystnie o 2-5 atomach węgla, takie jak etanol, propanol, butanol i pentanol. Z alkoholi korzystny jest alkohol izopropylowy a z eterów eter jednobutyłowy glikolu etylenowego.

W celu dokonania oceny sposobu według wynalazku przeprowadza się następujące badania.

Węgiel zawierający 15-20% wagowych całkowitej wilgoci przesiano przez sito z oczkami o boku 1,27 cm w celu usunięcia dużych kawałków węgla. 4,536 kg tego węgla umieszczono w urządzeniu do bębnowania /mieszalnik do cementu/. Węgiel spryskano eksperymentalnymi środkami kondycjonującymi przed zamarzaniem w ilości 0,423-2,839 l/tonę podczas obracania bębna. Po całkowitym zmieszaniu traktowany węgiel przeniesiono do worków polietylenowych i zamknięto je szczelnie.

Cylindryczne próbki traktowanego węgla przygotowywano przez umieszczenie 150 g traktowanego węgla w odcinkach rur z chlorku poliwinylu /PVC/ o średnicy wewnętrznej 5,08 cm i ubijano te próbki przyciskając oba końce /zamknięte mocną błoną plastikową i korkami gumowymi numer 20/. Próbki umieszczono następnie w zamrażarce utrzymywanej w temperaturze około -18°C na okres co najmniej 20 godzin. Zamrożony węgiel usuwano następnie z każdej formy z polichlorku winylu i utrzymywano w temperaturze około -18°C przez dalsze 24 godziny.

Pomiaru wytrzymałości na ściskanie każdej próbki zamrożonego węgla dokonywano za pomocą urządzenia Instron Testing, które było w ten sposób zmodyfikowane, że podczas pomiaru wytrzymałości próbka była utrzymywana w temperaturze -18°C .

P r z y k ł a d y I - V . Węgiel nr 1 z Monterey poddano obróbce kondycjonującej przeciwdziałającej zamarzaniu 4 preparatami węglowodorowymi. Użyteczność każdego preparatu oceniano według opisanej powyżej procedury a stosowano 1,892 l środka na 1 tonę węgla. Uzyskano wyniki podane w tabeli.

T a b e l a

Przykład	Środek na podstawie węglowodoru	Wytrzymałość na kruszenie /średnia z 6 badań/ 10 ² kPa
I	Olej paliwowy do silników wysokoprężnych nr 2	12,01±0,55
II	6,4% Dwunonylofenolu etoksyłowanego 10 molami tlenu etylenu a resztę stanowi olej paliwowy do silników wysokoprężnych nr 2	10,9±1,72
III	26,6% Dwunonylofenolu etoksyłowanego 10 molami tlenu etylenu a resztę stanowi olej paliwowy do silników wysokoprężnych nr 2	9,20±1,17
IV	20% wagowych soli kwasu dodecylobenzenosulfonowego z jednoetanoloaminą a resztę stanowi olej paliwowy do silników wysokoprężnych nr 2	9,82±1,24
V	Kompozycja według wynalazku	7,76±0,96

Wyniki badań wskazują wyraźnie, że stosunkowo niskie stężenie niejonowego środka powierzchniowo-czynnego w oleju paliwowym nie obniża w znaczącym stopniu wytrzymałość zamrożonego węgla w porównaniu z węglem, który traktowano samym olejem paliwowym. Stosunkowo niskie stężenie anionowego środka powierzchniowo-czynnego w oleju paliwowym tylko nieznacznie obniża wytrzymałość zamrożonego węgla. Nieoczekiwanie, kombinacja wspomnianych, niskich stężeń niejonowego środka powierzchniowo-czynnego i wspomnianego anionowego środka powierzchniowo-czynnego w oleju paliwowym znacznie obniża siłę spójności zamrożonego węgla.

Wynalazek w jego szerszym aspekcie nie jest ograniczony do opisanych tu szczegółów i modyfikacje mogą być w nim dokonywane bez wykraczania poza jego główne zasady i bez ograniczenia jego zalet.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Środek kondycjonujący zapobiegający zamarzaniu, z n a m i e n n y t y m , że stanowi ciekły roztwór węglowodorowy mieszaniny środków powierzchniowo-czynnych o wartości HLB większej niż 12, zawierający /A/ rozpuszczalną w wodzie sól kwasu alkiloarylosulfonowego i /B/ niejonowy środek powierzchniowo-czynny, w stosunku wagowym A:B w zakresie od 10:1 do 1:4.

2. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m , że jako niejonowy środek powierzchniowo-czynny zawiera dwunonylofenol, poddany reakcji z 9 molami tlenu etylenu, a jako sól zawiera sól jednoetanoloaminową kwasu dodecylobenzenosulfonowego.

3. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m , że zawiera mieszaninę środków powierzchniowo-czynnych w stosunku wagowym A:B w zakresie od 5:1 do 1:2.

4. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m , że zawiera mieszaninę środków powierzchniowo-czynnych w stosunku wagowym A:B około 10:3 a jako węglowodór olej napędowy do silników wysokoprężnych.

5. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m , że dodatkowo zawiera do 10% wagowych rozpuszczalnika z grupy eterów jednoalkilowych glikolu alkilenowego, alkanolu zawierającego 2-5 atomów węgla i ioh mieszanin.