

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

96 431

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 08.04.75 (P. 179448)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04.12.76

Opis patentowy opublikowano: 31.10.1978

MKP B01f 17/00
C10m 1/08

Int. Cl.² B01F 17/00
C10M 1/08

Twórcy wynalazku: Józef Gibas, Gerard Bekierz, Jerzy Wojciechowski,
Zbigniew Ratajski, Jerzy Kobylecki, Barbara Rogala
Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachow-
nia”, Kędzierzyn (Polska)

Sposób wytwarzania emulgatora dla potrzeb górnictwa

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania emulgatora do sporządzania emulsji olejowo-wodnych z zastosowaniem wody o twardości do 25°N przeznaczonych jako cieczy hydrauliczne do stojaków hydraulicznych indywidualnie i centralnie zasilanych, zmechanizowanych obudów hydraulicznych, popychaków i innych urządzeń górniczych.

Według patentu nr 77 089 wytwarza się emulgator dla płynów hydraulicznych przeznaczonych do wypełniania obudów kroczących przez rozpuszczenie 20—40 części wagowych wyższych nienasyconych kwasów w 33—43 częściach wagowych alkilofenoli oksyetylowanych 2—4 molami tlenu, ogrzanie mieszaniny do temperatury 50—90°C i wprowadzenie do niej 12—20 części wagowych etanolamin a następnie 8—23 części wagowych średnio zoksyetylowanego alkilofenolu lub 8—23 części wagowych nienasyconych lub nasyconych alkoholi zoksyetylowanych za pomocą 8—12 moli tlenu etylenu i uzupełnienie całości 1—2 częściami wagowymi wody. Emulgator ten tworzy z olejem mineralnym oraz inhibitorami korozji olej hydrauliczny, który z wodą o twardości nie przekraczającej 10°N daje emulsje stosowane jako płyny hydrauliczne.

Emulgator według patentu 77 089 produkowany jest przez zakłady chemiczne, następnie przewożony jest do rafinerii ropy, gdzie sporządza się z jego dodatkiem oleje hydrauliczne, z których w

2

kopalniach sporządza się emulsje wodne. Emulsje te stosowane są jako płyny hydrauliczne w urządzeniach górniczych.

Stwierdzono, że otrzymany według patentu 77 089 emulgator jest małooporny na zmiany temperatur i niestabilny w czasie. Przechowywany w temperaturach poniżej +20°C ulega częściowemu zstąpieniu i rozwarstwieniu. Ze względu na te własności transport w okresie jesienno-zimowym wymaga cystern ogrzewanych. Przy dłuższym przechowywaniu emulgatora istnieje konieczność stosowania zbiorników stokazowych ogrzewanych, wyposażonych dodatkowo w mieszałki. Własności te utrudniają transport i rozładunek tego emulgatora.

Celem wynalazku było otrzymanie emulgatora trwałego w czasie i nieulegającego rozwarstwieniu pod wpływem obniżenia temperatury otoczenia a ponadto o wysokim efekcie emulgowania olejów, pozwalającym przy zastosowaniu emulgatora do sporządzania płynów hydraulicznych dla górnictwa przy użyciu wód o średniej twardości to jest w granicy około 25°N, jakimi najczęściej dysponują kopalnie.

Umożliwia to sporządzanie płynów hydraulicznych bezpośrednio na dole w kopalniach i daje duże oszczędności w kosztach transportu.

Sposobem według wynalazku emulgator przeznaczony do sporządzania emulsji olejowo-wodnych stosowanych jako płyny hydrauliczne dla potrzeb

górnictwa wytwarza się przez zmieszanie 40—60 części wagowych produktu oksyetylowania nienasyconych alkoholi tłuszczowych 2—8 molami tlenu etylenu z 20—30 częściami wagowymi wyższych nienasyconych kwasów tłuszczowych, korzystnie kwasu oleinowego lub rzepakowego. Całość mieszając ogrzewa się do temperatury 60—85°C najkorzystniej 75—85°C, a następnie neutralizuje dwuetanoloaminą do pH od 7 do 8, stosując 10—20 części wagowych dwuetanoloaminy, którą wprowadza się do środowiska reakcji tak, by nie przekroczyć temperatury 85°C.

Następnie mieszając powoli dodaje się 5—15 części wagowych alkilofenolu, korzystnie nonylofenolu oksyetylowanego 2—6 molami tlenu etylenu i 1—5 części wagowych nienasyconych alkoholi tłuszczowych najlepiej alkoholu łojowego, utrzymuje w temperaturze do 85°C w czasie 20—40 minut, poczym ochładza do temperatury około 20°C.

Tak sporządzony emulgator stanowi gotowy produkt dla warunków letnich to jest dla temperatur otoczenia powyżej 15°C. Natomiast dla warunków stokażowania i transportu produktu w temperaturze poniżej 10°C emulgator miesza się z 10—15 częściami wagowymi oleju mineralnego odaromatyzowanego, spełniającego rolę homogenizatora produktu.

Mieszanie prowadzi się w czasie od 20—40 minut w temperaturze 60—80°C poczym mieszaninę chłodzi się do temperatury około 20°C i otrzymuje produkt jednorodny.

Wytworzony sposobem według wynalazku emulgator wykazuje dużą trwałość w czasie, nie ulega rozwarstwieniu i zestaleniu w obniżonych temperaturach do +5°C. Tym samym nie wymaga w okresie wiosennym i jesiennym ogrzewanych cystern i zbiorników stokażowych.

Emulgator otrzymany sposobem według wynalazku wykazuje wysoką zdolność emulgowania olejów, to jest zmieszany z olejem mineralnym i wodą o twardości do 25°N, daje emulsje stabilne w czasie powyżej 24 godzin w temperaturze 60—70°C.

Możliwość zastosowania do sporządzenia płynów hydraulicznych wód o twardości do 25°N z użyciem emulgatora według wynalazku, pozwala na wyeliminowanie stosowanych dotychczas do sporządzenia płynów hydraulicznych kondensatów wodnych, względnie budowy urządzeń do uzdatniania wody. Wysoki efekt emulgujący otrzymuje się również w przypadku, kiedy w wodzie występuje wyjątkowo niekorzystny skład soli, mający wpływ na stopień twardości, przy czym na efektywność emulgowania ma wpływ nie tylko stopień twardości zastosowanej wody, lecz również rodzaj składników powodujących tę twardość. Za najbardziej niekorzystny skład kopalnianych wód dołowych uważana jest woda o twardości 25°N, zawierająca w 1 litrze:

0,5510 g — $MgSO_4 \cdot 7H_2O$
0,3300 g — $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
0,0705 g — $CaCl_2 \cdot 6H_2O$
0,2920 g — NaCl.

W załączonych przykładach sprawdzono przydatność emulgatora do sporządzania płynów hydraulicznych przeznaczonych do stosowania w urządzeniach górniczych zwłaszcza w obudowach kroczących i popychakach na wodzie o wyżej podanym składzie. Emulsje wodne wytworzone z zastosowaniem emulgatora według wynalazku nie powodują praktycznie korozji stali, natomiast miedź i aluminium ulegają korozji poniżej norm określonych dla urządzeń górniczych, to jest poniżej 0,02 g/m² w czasie 1 doby. Emulsje te praktycznie nie deformują uszczelnień gumowych, a pęcznienie i kurczenie gumy jest w zakresie od 2 do +5% wagowych w stosunku do masy uszczelki.

Przykład I. Do reaktora z ogrzewaniem zaopatrzono w mieszadło wprowadza się 40 części wagowych alkoholu łojowego oksyetylowanego 8 molami tlenu etylenu oraz 30 częściami wagowymi kwasu oleinowego. Całość mieszając ogrzewa się powoli do temperatury 75°C a następnie dozuje się do środowiska reakcji 20 części wagowych dwuetanoloaminy prowadząc reakcję neutralizacji aż do uzyskania pH=8, tak aby nie przekroczyć 85°C. Poczym utrzymując temperaturę mieszaniny na poziomie 80°C dodaje się 8 części wagowych nonylofenolu oksyetylowanego 3 molami tlenu etylenu oraz 2 części wagowe alkoholu łojowego, miesza zawartość reaktora w ciągu 30 minut uzyskując jednorodną kompozycję, która po ochłodzeniu do temperatury 20°C, stanowi gotowy emulgator.

Tak sporządzony emulgator po zmieszaniu go z olejami mineralnymi i wodą o twardości 25°C daje ciecz hydrauliczną, nie ulegającą rozwarstwieniu w temperaturze 70°C w czasie powyżej 24 godzin.

Efektywność emulgatora sprawdza się sporządzając w pierw olej hydrauliczny z 20 części wagowych emulgatora i 80 części wagowych oleju mineralnego, z którego następnie sporządza się emulsję zastępując 5 części wagowych oleju hydraulicznego i 95 części wody.

Zdolność emulgującą produktu sprawdzono stosując do sporządzania płynu hydraulicznego wodę o twardości 25°N zawierającą w 1 litrze:

0,5510 g — $MgSO_4 \cdot 7H_2O$
0,3300 g — $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
0,0705 g — $CaCl_2 \cdot 6H_2O$
0,2920 g — NaCl.

Przykład II. Do reaktora wprowadza się 48 części wagowych alkoholu łojowego oksyetylowanego 3 molami tlenu etylenu oraz 25 części wagowych kwasu rzepakowego i ogrzewa mieszając do temperatury 60°C. Następnie mieszaninę neutralizuje się 15 częściami wagowymi dwuetanoloaminy do uzyskania pH=7,5 i kolejno wprowadza 10 części wagowych nonylofenolu oksyetylowanego 4 molami tlenu etylenu oraz 2 części wagowe alkoholu rzepakowego. Mieszaninę utrzymuje się w temperaturze 85°C w czasie 40 minut, poczym chłodzi się emulgator do temperatury 25°C.

Otrzymany emulgator korzystnie wpływa na emulgowanie się oleju mineralnego w wodzie o

twardości do 25°N daje emulsje trwałe w czasie powyżej 24 godzin w temperaturze 60 do 70°C, co odpowiada wymogom stawianym przez górnictwo.

Przykład III. Próbę prowadzi się podobnie jak w przykładzie I stosując 41 części wagowych alkoholu rzepakowego oksyetylowanego 7 molami tlenu etylenu i 20 części wagowe kwasu oleinowego.

Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 70°C a następnie dodaje się 13 części wagowych dwuetanoloaminy, otrzymując pH=7 oraz mieszając z 12 części wag. nonylofenolu oksyetylowanego 6 molami tlenu etylenu oraz 1,7 części wagowych alkoholu rzepakowego i 13,3 części wagowe oleju mineralnego odaromatyzowanego o punkcie anilinowym powyżej 90°, temperaturze krzepnięcia poniżej -5°C i lepkości 20—25 cSt w temperaturze 50°C, spełniającego rolę homogenizatora produktu zapobiegającego zestaleniu się emulgatora. Otrzymany emulgator jest trwały w trakcie magazynowania i nie ulega rozwarstwieniu w temperaturze +2°C, a zmieszany z olejem mineralnym i wodą o twardości 25°N daje emulsje trwałe w temperaturze 70°C w czasie powyżej 24 godzin.

Przykład IV. Do reaktora wprowadza się mieszając 48 części wagowych alkoholu łojowego oksyetylowanego 6 molami tlenu etylenu, 25 części wagowych kwasu oleinowego i 10 części wagowych nonylofenolu oksyetylowanego 3 molami tlenu etylenu. Mieszając ogrzewa się całość do temperatury 75°C, poczym powoli do środowiska wprowadza się 15 części wagowych dwuetanoloaminy do uzyskania pH=7,5.

Na końcu dodaje się jeszcze 2 części wagowe alkoholu łojowego, utrzymuje zawartość reaktora mieszając w temperaturze 70°C w czasie 60 minut. Po zakończeniu reakcji produkt chłodzi się do temperatury 20°C, otrzymując efektywny emulgator dla warunków letnich, który zmieszany z olejem mineralnym i wodą o twardości 25°N daje emulsje trwałe w czasie powyżej 24 godzin w temperaturze 60—70°C.

Przykład V. Do reaktora wprowadza się mieszając 48 części wagowych alkoholu łojowego oksyetylowanego 6 molami tlenu etylenu, 23 części wagowych kwasu oleinowego i w temperaturze 75°C zobojętnia się kwasy organiczne etanolodwuaminą w ilości 15 części wagowych do pH=7,5. Następnie dodaje się 10 części wagowych nonylofenolu oksyetylowanego 3 molami tlenu etylenu oraz 4 części wagowe alkoholu łojowego mieszając zawartość w czasie 60 minut w temperaturze 70°C. Emulgator po zmieszaniu z olejem mineralnym głęboko odaromatyzowany daje trwałe emulsje przy użyciu wody o twardości do 25°N.

Przykład VI. Do reaktora wprowadza się 10 części wagowych nonylofenolu oksyetylowanego 3 molami tlenu etylenu, 23 części wagowych kwasu oleinowego i mieszając w temperaturze 75°C wiąże się wolne kwasy etanoloaminą stosowaną w ilości 15 części do uzyskania pH=7,5. Następnie dodaje się 50 części wagowych alkoholu łojowego oksyetylowanego 6 molami tlenu etylenu i 2 części

ci wagowe wolnych alkoholi łojowych mieszając całość przez 60 minut w temperaturze 75°C.

Emulgator po zmieszaniu z olejem mineralnym odaromatyzowanym o punkcie anilinowym 80 daje trwałe emulsje 2 i 5% przy użyciu wody o twardości do 25°N.

Przykład VII. Do reaktora wprowadza się 43,0 części wagowych alkoholi łojowych oksyetylowanych 6 molami tlenu etylenu oraz 21,0 części wagowych kwasu oleinowego i mieszając w temperaturze 80°C zobojętnia się, przy ciągłym chłodzeniu reaktora, kwasy organiczne za pomocą 13 części wagowych dwuetanoloaminy do pH=7,5. Następnie kolejno mieszając wprowadza się 8,0 części wagowych nonylofenolu oksyetylowanego 3 molami tlenu etylenu, 1,7 części wagowych alkoholu łojowego oraz 13,3 części wagowe oleju mineralnego odaromatyzowanego o punkcie anilinowym 90°.

Produkt po schłodzeniu do +5°C jest klarowny, stabilny i ciekły a zmieszany z olejem mineralnym oraz wodą o twardości do 25°N daje trwałe emulsje hydrauliczne spełniające testy jakościowe określone przez górnictwo.

Emulgator według powyższego przykładu daje się transportować bez przeszkód i stosować jako produkt jednorodny w procesie technologicznym.

Przykład VIII. 60 części wagowych alkoholu rzepakowego oksyetylowanego 6 molami tlenu etylenu, 20 części wagowych kwasu oleinowego oraz 5 części wagowych nonylofenolu oksyetylowanego 4 molami tlenu etylenu ogrzewa się mieszając do temperatury 80°C. Następnie neutralizuje się mieszaninę do pH=7 za pomocą dwuetanoloaminy, stosując 10 części wagowych dwuetanoloaminy. Poczym do reaktora wprowadza się 5 części wagowych oleju rzepakowego, utrzymuje mieszaninę w temperaturze 60°C w czasie 30 minut, następnie chłodzi się zawartość otrzymując jednorodny produkt.

Sporządzony emulgator z wodą o twardości do 25°N daje emulsje trwałe w czasie powyżej 24 godzin w temperaturze 70°C.

Przykład IX. Do reaktora wprowadza się mieszając 50 części wagowych alkoholu łojowego oksyetylowanego 5 molami tlenu etylenu, 20 części wagowych kwasu rzepakowego oraz 5 części wagowych nonylofenolu oksyetylowanego 4 molami tlenu etylenu. Próbę ogrzewa się do 60°C i traktuje do zobojętnienia 10 częściami wagowymi dwuetanoloaminy. Następnie mieszając w czasie 40 minut wprowadza się do środowiska reakcji w temperaturze 60°C kolejno 2 części wagowe alkoholu łojowego oraz 13 części wagowych oleju mineralnego to jest frakcji węglowodorowej ropy naftowej o lepkości 20 cSt w temperaturze 50°C, temperaturze krzepnięcia poniżej -5°C i punkcie anilinowym 95°C, to jest frakcji prawie całkowicie odparafinowanej i odaromatyzowanej.

Emulgator taki w trakcie magazynowania i transportu w warunkach jesienno-wiosennych nie zstala się do +5°C.

Zmieszany z wodą o twardości do 25°N i olejem mineralnym daje emulsje o trwałości powyżej 24 godzin w temperaturze do 70°C.

Przykład X. Próbę prowadzi się podobnie jak według przykładu IX, stosując 40 części wagowych alkoholu rzepakowego oksyetylowanego 8 molami tlenu etylenu, 23 części kwasu oleinowego, 15 części wagowych dwuetanoloaminy, 10 części wagowych nonylofenolu oksyetylowanego 3 mola-
mi tlenu etylenu, 2 części wagowe alkoholu łojowego oraz 10 części wagowych oleju mineralnego.

Emulgator zastosowany do sporządzania emulsji olejowo-wodnych daje płyny hydrauliczne spełniające wymogi górnictwa.

Sam emulgator jest trwały w trakcie magazynowania w warunkach jesiennie-wiosennych.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania emulgatora dla potrzeb górnictwa, z wyższych nienasyconych alkoholi tłuszczowych

oksyetylowanych tlenkiem etylenu, wyższych nienasyconych kwasów tłuszczowych etanoloamin oraz oksyetylowanego alkilofenolu, **znamienny tym**, że 40—60 części wagowych nienasyconych alkoholi tłuszczowych oksyetylowanych 2—8 molami tlenu etylenu miesza się z 20—30 częściami wagowymi nienasyconych kwasów tłuszczowych korzystnie kwasu oleinowego lub rzepakowego, ogrzewa do temperatury 60—85°C i poddaje reakcji z dwuetanoloaminą, wprowadzając 10—20 części wagowych dwuetanoloaminy do uzyskania pH=7—8, poczym do środowiska reakcji wprowadza się 5—15 części wagowych nonylofenolu oksyetylowanego 2—6 molami tlenu etylenu, 1—5 części wagowych nienasyconych alkoholi tłuszczowych, najkorzystniej alkoholu łojowego i/lub 10—15 części wagowych oleju mineralnego jako homogenizatora i utrzymuje zawartość reaktora w temperaturze 60—85°C w czasie 20—60 minut.