



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 07.04.75 (P. 179399)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 20.11.76

Opis patentowy opublikowano: 15.05.1978

MKP C10m 1/08

Int. Cl.² C10M 1/08

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
PRL

Twórcy wynalazku: Gerard Bekierz, Józef Gibas,, Jerzy Wojciechowski,
Edward Kucowicz, Franciszek Slanina, Henryk Lubos, Józef Mucha

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”, Kędzierzyn (Polska)

Sposób wytwarzania koncentratu olejowego do płynów hydraulicznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania koncentratu olejowego do płynów hydraulicznych dla górnictwa. Koncentrat ten zmieszany z wodą o twardości do 25°N daje trwale emulsje znajdujące zastosowanie w mechanicznych urządzeniach górniczych.

Znane są koncentraty olejowe służące do sporządzania płynów hydraulicznych nadające się do wypełniania obudów zmechanizowanych, stojaków i innych urządzeń górniczych.

Z opisu patentowego PRL nr 82834 znany jest koncentrat olejowy do płynów hydraulicznych składający się z 70—85 części wagowych frakcji węglowodorowej ropy naftowej o lepkości 20—25 cSt w temperaturze 50°C, temperaturze krzepnięcia poniżej —5°C i punkcie anilinowym powyżej 90°, 12—22 części wagowych wieloskładnikowego emulgatora, 0,2—3,0 części wagowych organicznych inhibitorów korozji, korzystnie związków triazolowych i/lub związków nitrozowych oraz 0,5—6,0 części wagowych elektrolitu sporządzonego z azotynów metali I lub II grupy lub amin pierwszorzędowych, wody oraz polialkoholi. Stosowany w tym koncentracie emulgator składa się z 20—40 części wagowych nienasyconych kwasów, 33—43 części wagowych alkilofenoli oksyetylowanych 2—4 molami tlenu etylenu, 12—20 części wagowych etanoloamin, 8—23 części wagowych średnio zoksyetylowanego alkilofenolu lub 8—23 części wa-

2

gowych nienasyconych lub nasyconych alkoholi zoksyetylowanych za pomocą 8—12 moli tlenu etylenu i 1—2 części wagowych wody.

5 Sporządzanie opisanego wyżej koncentratu olejowego jest proste i wymaga homogenizowania zmieszanych ze sobą węglowodorowej frakcji ropy naftowej, emulgatora oraz inhibitora organicznego w podanych stosunkach wagowych i ogrzaniu ich w zakresie temperatur 30—100°C do czasu wymieszania się składników.

10 Następnie do mieszaniny wprowadza się azotyn sodu względnie potasu, albo roztwór wodny prostych amin lub polialkoholi, a całość miesza się aż do uzyskania klarownej cieczy. Tak sporządzony koncentrat daje się łatwo emulgować w wodzie, której twardość nie przekracza jednak 10°N. Sporządzanie emulsji z wody miękkiej wymaga transportowania do szybów kopalnianych odpowiedniej wody gdyż kopalniane wody dostępne na dole kopalni są wodami twardymi o znacznym zasoleniu.

15 Płyiny hydrauliczne sporządzone z opisanego koncentratu i wody miękkiej (do 10°N) wykazują stałość w czasie a dzięki zastosowaniu inhibitorów nie działają korodująco na stal, a miedź i aluminium ulegają korozji w minimalnym stopniu poniżej normy wyznaczonej przez przemysł górniczy. Płyiny te nie mogą być jednak stosowane w urządzeniach górniczych z powierzchnią cynkową lub

ocynkowaną gdyż ubytek cynku przy jego stosowaniu wynosi do 6 g/m² na dobę.

Celem wynalazku było wytworzenie koncentratu olejowego do płynów hydraulicznych dla górnictwa który ulegałby łatwemu zemulgowaniu z wodą o twardości do 25°N, wykazywał dobrą stabilność i nie działał korodująco na urządzenia.

W sposobie według wynalazku do sporządzenia płynów hydraulicznych, z oleju mineralnego o lepkości 20–30 cSt o punkcie anilinowym powyżej 90° i temperaturze krzepnięcia poniżej –5°C, inhibitorów korozji i odpowiednio dobranego emulgatora, zastosowano kolejność dozowania składników, odpowiednie temperatury i czasy mieszania zapewniające finalnemu produktowi stabilność w czasie, łatwość emulgowania w wodzie o twardości do 25°N oraz żądaną ochronę antykorozyjną.

Sposobem według wynalazku 63–83 części wagowych oleju mineralnego o lepkości 20–30 cSt o punkcie anilinowym powyżej 90° i temperaturze krzepnięcia poniżej –5°C miesza się w temperaturze 20–40°C z 0,1–0,8 częściami wagowymi inhibitora korozji miedzi i aluminium takiego jak związki triazolowe, korzystne jest stosowanie benztriazolu, następnie w temperaturze do 55°C dodaje się 15–27 części wagowych emulgatora składającego się z 40–60 części wagowych nienasyconych alkoholi tłuszczowych oksyetylowanych 2–8 molami tlenu etylenu, 20–30 części wagowych nienasyconych kwasów tłuszczowych, 10–20 części wagowych dwuetanoloaminy, 5–15 części wagowych nonylofenolu oksyetylowanego 2–6 molami tlenu etylenu, 1–5 części wagowych nienasyconych alkoholi tłuszczowych, emulgator może zawierać również 10–15 części wagowych oleju mineralnego. Obecne w emulgatorze kwasy tłuszczowe występują w formie zobojętnionej dwuetanoloaminy.

Po dodaniu emulgatora całość miesza się w czasie 1,5–2,5 godzin w temperaturze 35–60°C, po czym w temperaturze poniżej 45°C wprowadza się 0,2–1,0 części wagowych azotynu sodu w postaci 5–20% roztworu wodnego, dla nadania produktowi własności bakterioobójczych można do koncentratu dodać 0,001–0,5 części wagowych chlorku trójmetyloalkilamoniowego w postaci 50% roztworu alkoholowego, w którym rodnik alkilowy jest łańcuchem węglowodorowym zawierającym od C₁₂ do C₂₂ węgla w łańcuchu.

Uzyskany koncentrat jest klarowną jednorodną cieczą, łatwo mieszającą się z wodą o twardości 25°N o najbardziej niekorzystnym dla tej twardości składzie to jest zawierającą w litrze 0,5510 g MgSO₄·7H₂O, 0,3300 g CaSO₄·2H₂O, 0,075 g CaCl₂·6H₂O i 0,292 g NaCl i dającą z tą wodą emulsję o dużej stabilności spełniającą wymogi stawiane przez przemysł górniczy. Wody o podobnej twardości posiada około 85% kopalń polskich.

Emulsje sporządzone z koncentratu według wynalazku są odporne na podwyższone temperatury nie rozwarstwiając się przy tym i nie powodując korozji stali, miedzi, aluminium, są niepalne i nie powodują deformacji uszczelnień gumowych. Wykazują znaczną ochronę antykorozyjną powłok

cynkowych. Kolejność dozowania składników i parametry ich homogenizacji mają istotny wpływ na własności finalnego produktu. W koncentracie użyte są dwa inhibitory, ale nie mogą być one jednocześnie dozowane do oleju. Już pierwsza operacja jest ważnym momentem w procesie wytwarzania gdyż rozpuszczenie inhibitora organicznego w oleju bazowym jakim jest wybrana frakcja ropy naftowej powinna przebiegać w temperaturze poniżej 40°C, warunek ten spełniony musi być dlatego, że w wyższych temperaturach benztriazol okłuduje wokół cząsteczek oleju co prowadzi do niejednorodności produktu charakteryzującej się różnymi własnościami antykorozyjnymi poszczególnych próbek z tej samej szarży.

Wprowadzenie benztriazolu razem z azotynem sodu nie może być przeprowadzone gdyż azotyn wymaga uprzedniego rozpuszczenia w wodzie, a wody nie można wprowadzać do układu przed wprowadzeniem emulgatora. Stosowany w sposobie według wynalazku emulgator zapewnia łatwe zemulgowanie oleju z wodą twardą do 25°N, nawet przy bardzo niekorzystnym jej składzie. Wiadomym było, że stosowany emulgator powinien spełnić ten warunek, aby wytworzony koncentrat spełniał swoje zadanie.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że zastosowany emulgator oprócz własności emulgujących daje poprawę ochrony antykorozyjnej, szczególnie w stosunku do cynku w układzie synergetycznym z inhibitorami korozji i nienasyconymi alkoholami tłuszczowymi zawartymi w emulgatorze. Zapewnia on należytą ochronę antykorozyjną na stal, miedź, glin, mimo obecności znacznej ilości elektrolitów znajdujących się w wodzie o twardości do 25°N, z której wytwarza się płyny hydrauliczne używając do tego celu około 98% wody zasolonej i około 2% koncentratu. Emulgator stosowany w sposobie według wynalazku posiada jednak mały margines wodny, dlatego należy najpierw zhomogenizować olej z rozpuszczonym benztriazolem i emulgatorem i to w odpowiedniej temperaturze, a na samym końcu wprowadzić roztwór azotynu sodu w temperaturze nie wyższej niż 45°C.

Roztwór azotynu sodu nie powinien być o wyższym stężeniu niż 20% wagowych, gdyż zbyt stężony roztwór azotynu sodu, wysoka temperatura przy wprowadzaniu azotynu powoduje, że pewna ilość wody odparuje i azotyn straci pełną możliwość rozpuszczania co po wymieszaniu wszystkich składników powoduje wydzielanie się żelu posiadającego tiksotropowe własności, w tym wypadku niekorzystne wymagające ogrzanie do wyższej temperatury i korekcji składu.

Wprowadzenie mniejszej ilości azotynu sodu nie zapewnia ochrony antykorozyjnej stali, a wprowadzenie mniejszej ilości wody uniemożliwia pełne zhomogenizowanie koncentratu co powoduje zmętnienie produktu a następnie jego rozwarstwienie na fazę olejową i fazę emulgatorową co obniża jego wartości użyteczne. Zależność powyższa jest charakterystyczna dla omawianego wyżej składu koncentratu.

Przykład I. Do mieszalnika wprowadza się 72 części wagowe głęboko odaromatyzowanego oleju mineralnego o punkcie anilinowym powyżej 90°, temperaturze krzepnięcia -7°C i lepkości 25 cSt mieszając w temperaturze 30°C dodaje się 0,3 części wagowych benzotriazolu. Po zupełnym rozpuszczeniu inhibitora korozji, to jest po 30 minutach podnosi się temperaturę do 40°C i wprowadza 25 części wagowe emulgatora o następującym składzie: 50 części wagowych oksyetylowanego 6 molami tlenku etylenu alkoholu oleocetylowego o liczbie jodowej 50, 25 części wagowych kwasu oleinowego, 15 części wagowych dwuetanoloaminy, 10 części wagowych nonylofenolu oksyetylowanego 3 molami tlenku etylenu, 2 części wagowe alkoholu oleocetylowego o liczbie jodowej 50. Po około 1,5 godzinnym okresie homogenizacji obniża się temperaturę zawartości mieszalnika poniżej 40°C i dodaje 2,7 części wagowych wodnego roztworu azotynu sodu zawierającego 0,6 części wagowych azotynu.

Całość miesza się przez 30 minut. Otrzymany produkt jest cieczą jednorodną, klarowną, — o temperaturze krzepnięcia +5°C. Z wodą o twardości 25°N określoną jako wzorzec testowy miesza się doskonale w proporcjach 0,5—10 części koncentratu na 99,5—90 części wody zawierającej w 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 dając przy tym trwałe emulsje nie powodujące deformacji uszczelnień, pęcznienie uszczelnień gumowych w czasie 168 godzin wynosi poniżej 5% wagowych. Emulsja ta nie powoduje korozji urządzeń górniczych a ubytek masy stali St-3, miedzi i glinu w czasie 168 godzin pracy urządzeń podczas próby testowej nie przekroczył 0,2 g/m² zaś ubytek cynku wynosił 1 g/cm².

Przykład II. Do mieszalnika wprowadza się 76,5 części wagowych głęboko odaromatyzowanego oleju mineralnego o punkcie anilinowym powyżej 90°, temperaturze krzepnięcia -7°C i lepkości 20 cSt mieszając w temperaturze 30°C dodaje się 0,4 części wagowych benzotriazolu. Po zupełnym rozpuszczeniu benzotriazolu podnosi się temperaturę do 50°C i wprowadza 20 części wagowych emulgatora o składzie podanym w przykładzie I.

Po około 2,5 godzinnym okresie homogenizacji obniża się temperaturę zawartości mieszalnika poniżej 40°C i dodaje roztwór wodny azotynu sodu powstały przez rozpuszczenie 0,5 części wagowych $NaNO_2$ w 2,6 częściach wagowych wody. Całość miesza się 20 minut. Otrzymany produkt jest cieczą jednorodną, klarowną o temperaturze krzepnięcia +5°C i wykazuje własności analogiczne jak produkt otrzymany w przykładzie I.

Przykład III. Do mieszalnika wprowadza się 75,5 części wagowych głęboko odaromatyzowanego oleju mineralnego o punkcie anilinowym powyżej 90, temperaturze krzepnięcia -7°C i lepkości 30 cSt. Po czym przy ciągłym mieszaniu w temperaturze 32°C dodaje się 0,1 części wagowe benzotriazolu.

Po zupełnym rozpuszczeniu benzotriazolu, to jest po czasie około 1,5 godziny podnosi się tempera-

turę do 55°C i wprowadza 22 części wagowych emulgatora o składzie podanym w przykładzie I, a po 40 minutach mieszania obniża temperaturę do 38°C i dodaje roztwór wodny azotynu sodu sporządzony przez rozpuszczenie 0,5 części wagowych $NaNO_2$ w 1,8 częściach wagowych wody.

Całość miesza się w czasie 60 minut i dalej mieszając dodaje się 0,1 części wagowej chlorku trójmetylooleinoaminy jako 50% roztwór etanolowy. Produkt jest klarowny o temperaturze krzepnięcia +3°C posiada własności jak w przykładzie I, ponadto nie ulega procesom bakteriynego rozkładu.

Przykład IV. Do mieszalnika wprowadza się 63 części wagowe oleju mineralnego opisanego w przykładzie I mieszając w temperaturze 20° wprowadza się 0,5 części wagowych benzotriazolu po zupełnym rozpuszczeniu benzotriazolu temperaturę oleju podnosi się do 40° i wprowadza 27 części wagowych emulgatora zawierającego 40 części wagowych oksyetylowanego 8 molami tlenku etylenu alkoholu oleocetylowego, 30 części wagowych kwasu oleinowego, 20 części wagowych dwuetanoloaminy, 5 części wagowych nonylofenolu oksyetylowanego 6 molami tlenku etylenu i 5 części wagowych alkoholu oleocetylowego.

Całość miesza się w czasie 1,5 godziny w temperaturze 40°—45°C po czym w temperaturze poniżej 45°C wprowadza się 9 części wagowych 5% roztworu wodnego azotynu sodu, całość miesza się 30 minut. Otrzymany produkt jest cieczą jednorodną, klarowną o temperaturze krzepnięcia +5°C i wykazuje własności analogiczne jak produkt otrzymany w przykładzie I.

Przykład V. Do mieszalnika wprowadza się 83 części wagowe oleju opisanego w przykładzie II mieszając w temperaturze 30°C wprowadza się 0,5 części wagowych benzotriazolu, po zupełnym rozpuszczeniu benzotriazolu temperaturę oleju podnosi się do 55°C po czym wprowadza ciągle mieszając 15 części wagowych emulgatora składającego się z 60 części wagowych oksyetylowanego 2 molami tlenku etylenu alkoholu oleocetylowego o liczbie jodowej 70, 20 części wagowych kwasu oleinowego, 10 części wagowych dwuetanoloaminy, 9 części wagowych nonylofenolu oksyetylowanego 4 molami tlenku etylenu i 1 części wagowej alkoholu oleocetylowego o liczbie jodowej 60.

Całość miesza się w czasie 2,5 godziny w temperaturze 50°C po czym w temperaturze poniżej 45°C wprowadza się 1,5 części wagowej 15% wodnego roztworu azotynu sodu, całość miesza się 30 minut. Otrzymany produkt jest cieczą jednorodną, klarowną i wykazuje własności analogiczne jak produkt otrzymany w przykładzie I.

Przykład VI. Koncentrat otrzymuje się w warunkach i przy wsadzie opisanym w przykładzie I z tą różnicą, że stosuje się emulgator zawierający 10 części wagowych oleju mineralnego opisanego w przykładzie I, — pozostałe 90 części emulgatora posiada skład emulgatora opisanego w przykładzie I.

Przykład VII. Koncentrat otrzymuje się w warunkach i przy wsadzie opisanym w przykładzie

dzie I z tą różnicą, że stosuje się emulgator zawierający 15 części wagowych oleju mineralnego opisanego w przykładzie I, pozostałe 85 części emulgatora posiada skład emulgatora opisanego w przykładzie I.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania koncentratu olejowego do płynów hydraulicznych dla górnictwa przez homogenizację oleju mineralnego o punkcie anilinowym powyżej 90° i temperaturze krzepnięcia poniżej -5°C z emulgatorem wieloskładnikowym i inhibitorami korozji, znamienny tym, że 63—83 części wagowych oleju mineralnego o lepkości 20—30 cSt miesza się w temperaturze 20—40°C z 0,1—0,5 częściami wagowymi benzotriazolu a następnie w temperaturze 45—55°C dodaje się 15—27

części wagowych emulgatora składającego się z 40—60 części wagowych nienasyconych alkoholi tłuszczowych oksyetylowanych 2—8 molami tlenu etylenu, 20—30 części wagowych nienasyconych kwasów tłuszczowych, 10—20 części wagowych dwuetanoloaminy, 5—15 części wagowych nonylofenolu oksyetylowanego 2—6 molami tlenu etylenu, 1—5 części wagowych nienasyconych alkoholi tłuszczowych, całość miesza się w czasie 1,5—2,5 godzin w temperaturze 35—60°C, po czym w temperaturze poniżej 45°C wprowadza się 0,2—1,0 części wagowych azotynu sodu w postaci 5—20% roztworu wodnego oraz ewentualnie 0,001—0,5 części wagowych chlorku trójmetyloalkiloamoniowego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosowany emulgator zawiera 10—15 części wagowych oleju mineralnego.