



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

256164
(11) (B3)

(61) Autorské osvedčenie je závislé na
čs. autorskom osvedčení číslo
238 506

(22) Prihlásené 08 01 86
(21) (PV 145-86.C)

(40) Zverejnené 13 08 87

(45) Vydané 15 11 88

(51) Int. Cl.⁴
C 09 K 5/00

(75)

Autor vynálezu

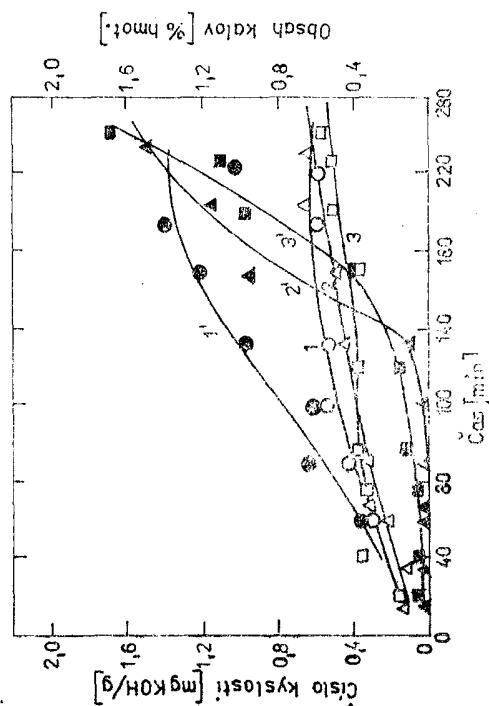
MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc., člen korešpondent SAV,
PARTIZÁNSKE, LAZAR LUBOMÍR ing., BANSKÁ BYSTRICA,
GARAJ MICHAL ing., BREZNO

(54) Termicky a termooxidačne stabilizovaná kvapalina

1

2

Termicky a termooxidačne stabilizovaná kvapalina podľa AO č. 238 506 na báze uhľovodíkov s obsahom 1 až 50 % aspoň jedného organického stabilizátora, zo skupiny aromatických amínov a ich derivátov a/alebo fenolu a ich derivátov, zvlášť ich kondenzátov, ktorého komponentom organického stabilizátora je petrosulfonát alkalického zeminy, ako je petrosulfonát vápenatý, a k derivátom fenolu a ich kondenzátov s oxinylfosfit, tris(4-kumylfenyl)fosfit, bis(2,4-nyletyl)fenylfosfit, tris(2,4-di-terc-butylfenchloridom fosforečným, chloridom fosforitým i pentaerytritólom patrí tris[2,4-(1-fenyl-terc-butylfenyl)-pentaerytritoldifosfit, bis(4-kumylfenyl)pentaerytritoldifosfit a bis[2,4-(1-fenyletyl)fenyl]pentaerytritoldifosfit. Použitie má ako teplotnosné médium v energetike, chemickom a v drevárskom priemysle, hutníctve, v stavebníctve, pre vynikajúce elektrické, oxidačné a ďalšie fyzikálne a fyzikálnochemické vlastnosti tiež v elektrotechnickom priemysle.



Obr. 1.

Vynález sa týka termicky a termooxidačne stabilizovanej kvapaliny, vhodnej najmä ako teplonosné médium, ale tiež izolačné kvapaliny dielektriká, naformulované s využitím technicky ľahko dostupných stabilizátorov.

Kvalitné termicky a termooxidačne stabilizované kvapaliny na báze alkanických, izoalkanických, cykloalkanických, aromatických a alkylaromatických uhľovodíkov, vhodné najmä ako nosiče tepla, či teplonosné médiá, používané hlavne v energetike, v chemickom, hutníckom, strojárskom a drevárskom priemysle, majú mať čo najvyššiu použiteľnú pracovnú teplotu a tepelnú kapacitu, chemickú a termickú stabilitu, ohňovzdornosť a čo najvyššiu odolnosť voči výbuchu, čo najnižšiu teplotu tuhnutia, nemajú byť toxické, ale pritom technicky ľahko dostupné. Zvlášť termická a termooxidačná stabilita kvapalín a tým možnosť dlhodobej aplikácie takýchto kvapalín vynikne, ak k tomu prirátame aj ďalšie cenné fyzikálne a fyzikálno-chemické vlastnosti, ako vynikajúce dielektrické, viskozitné i koloristické parametre uvedených kvapalín ap.

Tak ešte donedávna k rozšíreným termostabilným kvapalinám, resp. teplonosičom, použiteľným pre oblasť pracovných teplôt od $-3,6$ po 316 °C, resp. 16 až 371 °C, patrili polychlorovaný difenyl, či chlorované bifenylly a terfenylly, resp. polyfenyléter [Golovinskij G. L.: Chim. promyšl. **1976**, 21 (311); čs. pat. 150 779]. Avšak okrem evidentných predností, ale aj nedostatkov, ako je pomerne vysoká teplota tuhnutia, značne sťažujúca ich použitie v zimnom období, nástojčivejšie vyvstal problém ich toxicity. Pozoruhodné sú tiež teplonosiče na báze polyarylénov a polyméararomatických zlúčenín (USA pat. 3 829 518) ako aj indánov (USA pat. 4 031 489) a polydimetylsiloxánu, fenantén, difenoxidykrezoxysilán (Andrianova, Aleksandrov: Chim. promyšl. **1974**, 178), ako aj bis(dialkyladamantyl)-benzény [USA pat. 3 760 020; jap. pat. 78-017 602 (1978)]. Viacere majú však vysokú teplotu tuhnutia, sú surovinovo i technicky náročné. Zasa alkylbenzény (čs. autorské osvedčenie 201 878) sú síce technicky i surovinovo pomerne ľahko dostupné, zdravotne nezávadné, majú tiež veľmi nízke teploty tuhnutia (pod -40 °C), ale tiež len okolo 325 °C teplotu vznietenia, čo limituje ich hranicu bezpečnej aplikácie na približne 260 °C. Túto hranicu aplikácie uvedených a aj ďalších uhľovodíkových kvapalín sa však darí výrazne zvýšiť prísadou 1 až 50 % aspoň jedného organického stabilizátora zo skupiny aromatických amínov a ich derivátov a/alebo fenolu, derivátov fenolu a ich kondenzátov a/alebo difenylu až terfenylu a ich derivátov, podľa čs. autorského osvedčenia čis. 238 506. Ide aj o predĺženie funkčnej spôsobilosti termicky a termooxidačne stabilizovaných kvapalín za náročných podmienok, čo sa darí ďalšou úpravou ich formulácie.

Podľa tohto vynálezu ide o termicky a termooxidačne stabilizovanú kvapalinu, vhodnú najmä ako teplonosné médium, hlavne na báze alkanických, izoalkanických, cykloalkanických, aromatických a alkylaromatických uhľovodíkov podľa čs. autorského osvedčenia 238 506 tak, že prípadným komponentom organického stabilizátora je tiež petrosulfonát alkalického zeminy, výhodne petrosulfonát vápenatý a k derivátom fenolu a ich kondenzátov patrí tris[2,4-(1-fenyletyl)fenyl]fosfit, tris-(2,4-di-terc-butylfenyl)fosfit, tris-(4-kumylfenyl)fosfit, bis-(2,4-di-terc-butylfenyl)pentaerytritoldifosfit, bis(4-kumylfenyl)pentaerytritoldifosfit a bis[2,4-(1-fenyletyl)fenyl]pentaerytritoldifosfit.

Výhodou termicky a termooxidačne stabilizovaných kvapalín podľa tohto vynálezu je synergizmus ich organických stabilizátorov ako komponentov, široké aplikačné možnosti aj za náročných podmienok a technická i surovinová dostupnosť. V neposlednom rade biocídny, hlavne baktericídny a fungicídny účinok väčšiny definovaných organických stabilizátorov.

Podľa tohto vynálezu vhodným komponentom stabilizovaných kvapalín je tiež petrosulfonát alkalického zeminy, ako petrosulfonát horečnatý, zvlášť technicky ľahko dostupný petrosulfonát vápenatý, ktorého podstatou je vápenatá soľ získaná neutralizáciou olejorozpustných organických sulfokyselín, vznikajúcich sulfonáciou aromaticko-nafténických uhľovodíkov ropných olejových destilátov. Ide hlavne o detergentnú prísadu k stabilizovanej kvapaline, ktorá tiež zabraňuje úsadám vyššiemolekulových a ďalších komponentov kalov na steny zariadení, tvoriacich sa pri dlhodobej aplikácii termicky a termooxidačne stabilizovaných kvapalín, čo vcelku s ostatnými pozitívnymi účinkami, umožňuje predĺžiť životnosť, či dobu aplikácie týchto kvapalín.

Organickým stabilizátorom uvedených kvapalín sú okrem iných látok s anitoxidačným účinkom hlavne deriváty fenolu, ako mono- až trialkylfenoly, aralkylfenoly, aralkylfenoly a ich kondenzáty, či už s oxichloridom fosforečným, alebo chloridom fosforitým, ďalej pentaerytritolum, prípadne tiež trimetylolpropánom.

Ďalšie podrobnosti formulácie kvapalín podľa tohto vynálezu ako aj ich ďalšie výhody sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Destilačný zvyšok z II. vákuovej kolony z výroby monoalkylbenzénov s alkylmi C_{11} až C_{13} , pozostáva hlavne z dialkylbenzénov a trialkylbenzénov s alkylmi C_{11} až C_{13} , s prímiesami monoalkylbenzénov, tetraalkylbenzénov, difenylalkánov a ďalších, bližšie neidentifikovaných uhľovodíkových prímiesí. Najmenej 90 % z celého množstva má tep-

lotu varu v rozsahu 212 až 330 °C/1,33 kPa, priemernú molekulovú hmotnosť 321, hustotu pri 20 °C (d_{4}^{20}) 910 kg · m⁻³, kinematickú viskozitu pri teplote 20 °C 5,37 · 10⁻⁵ m² · s⁻¹ a pri 60 °C 1,10 · 10⁻⁵ m² · s⁻¹. Teplota vzplanutia je 208 °C (stanovené podľa ČSN 65 6212), teplota horenia 222 °C (stanovené podľa ČSN 65 6212) a teplota vznietenia 348 °C (stanovené podľa ČSN 650 321). Teplota tuhnutia tohto teplonosiča je -46 °C.

Ďalej k tomuto destilačnému zvyšku sa pridávajú prísady anioxidantov a petrosulfonátu vápenatého (vápenatá soľ sulfokyselín aromaticko-nafténických uhlovodíkov ropných olejových destilátov, s obsahom sulfo-naftenátu vápenatého 53 %, molekulovej hmotnosti 940 a kinematickej viskozite pri 100 °C 34 mm² · s⁻¹), a vystaví sa pôsobeniu teploty 290 až 305 °C, s prerušovaním po 10 hod., pričom do efektívneho času sa počíta len doba, počas ktorej je termooxidačne stabilizovaná kvapalina vystavená uvedenej vysokej teplote i prístupu vzduchu. Dosiahnuté výsledky závislosti čísla kyslosti (mg KOH/g) a tvorby kalov (% hmot.) od času v jednotlivých pokusoch sú uvedené na obr. 1. Na obr. 1 krivku 1 znázorňuje vplyv na číslo kyslosti a 1' na obsah kalov v destilačnom zvyšku s prísadou a 0,2 % hmot. tris[2,4-(1'-fenyletyl)fenyl]-fosfitu (AO 6) a 5 % hmot. petrosulfonátu vápenatého.

Krivku 2 a 2' znázorňuje priebeh čísla kyslosti a obsahu kalov termooxidačne stabilizovanej kvapaliny, pozostávajúcej z uvedeného destilačného zvyšku s prísadou 5 % hmot. petrosulfonátu vápenatého, 0,5 % hmot. tris[2,4-(1'-fenyletyl)fenyl]-fosfitu (AO 6) a 1 % hmot. α -terc-butylovaného p-kumylfenolu (AO 301) a krivku č. 3 a 3' s obsahom uvedeného destilačného zvyšku, 1 % hmot. tris[2,4-(1'-fenyletyl)fenyl]-fosfitu a 1 % hmot. 2,6-di-terc-butyl-4-metyl-fenolu (AO 4 K).

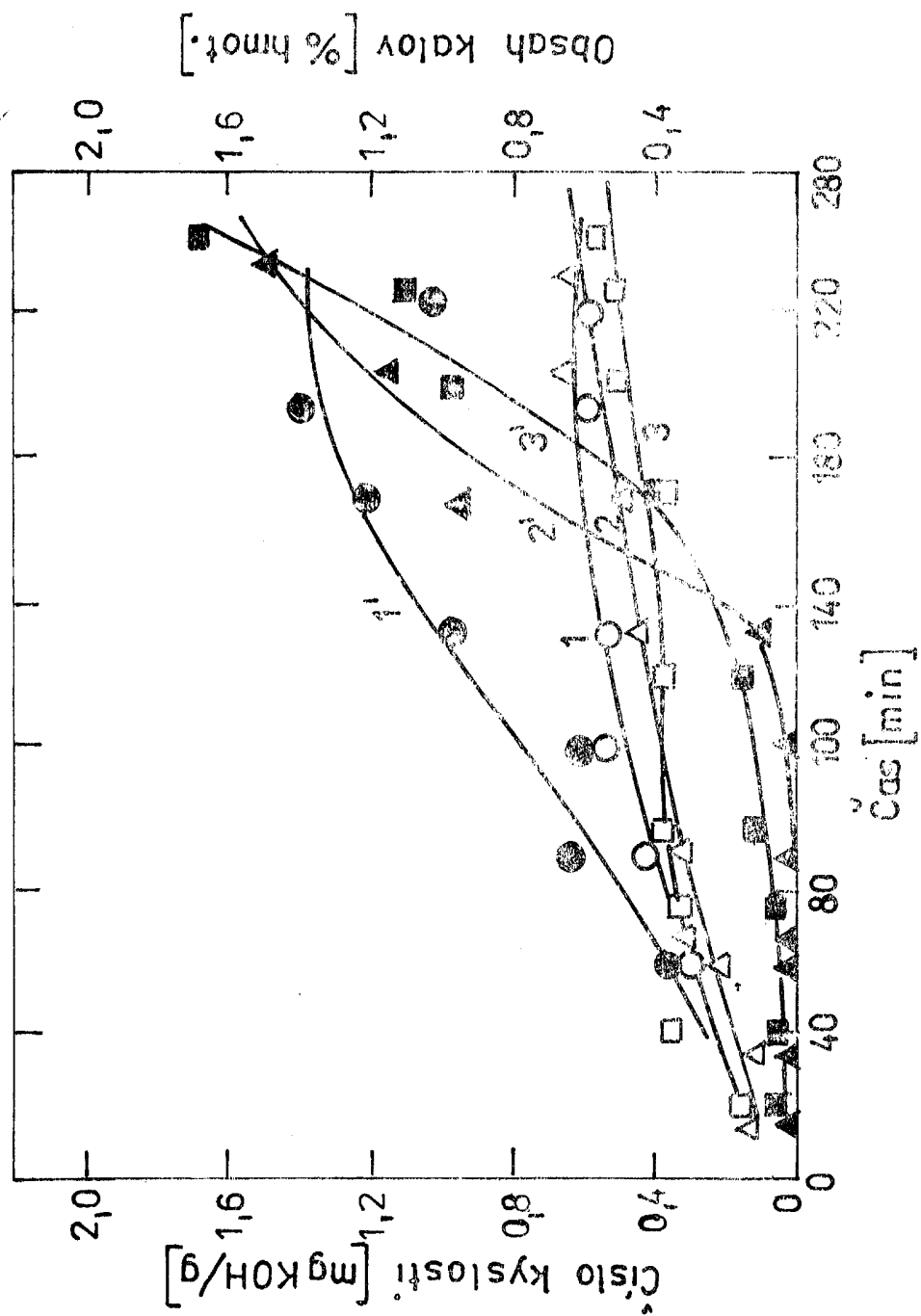
Príklad 2

Na odvod reakčného tepla z temperovaného rúrkového reaktora, v ktorom na heterogénnom katalyzátore prebieha silnoexotermická oxidačná reakcia pri teplote 240 až 250 °C sa používa ako teploodnímajúca kvapalina v podstate izodekánová frakcia, ktorej „životnosť“ s prísadou 1 % hmot. tris[2,4-(1'-fenyletyl)fenyl]-fosfitu sa zvýši o 68 % a navyše s prísadou 1,5 % hmot. petrosulfonátu vápenatého o 96 %. Pri kombinácii organických stabilizátorov v množstve 0,5 % tris-(4-kumylfenyl)fosfitu, 0,85 % bis[2,4-(1'-fenyletyl)fenyl]pentaerytritoldifosfitu sa zvyšuje životnosť o 79 % a navyše s prísadou 2 % petrosulfonátu vápenatého o 102 %.

PREDMET VYNÁLEZU

Termicky a termooxidačne stabilizovaná kvapalina, podľa čs. autorského osvedčenia 238 506, vyznačujúca sa tým, že komponentom organického stabilizátora je tiež petrosulfonát alkalického zeminy, s výhodou petrosulfonát vápenatý a k derivátom fenolu a ich kondenzátov patrí tris[2,4-(1-fenyl-

etyl)fenyl]fosfit, tris-[2,4-di-terc.-butylfenyl]-fosfit, tris-(4-kumylfenyl)-fosfit, bis-[2,4-di-terc-butylfenyl]pentaerytritoldifosfit, bis(4-kumylfenyl)pentaerytritoldifosfit a bis[2,4-(1-fenyletyl)fenyl]pentaerytritoldifosfit.



Obr. 1.