



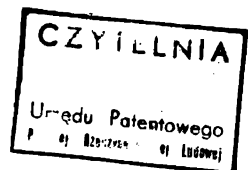
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 16.04.76 (P. 188862)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 21.11.77

Opis patentowy opublikowano: 01.10.1979



Int. Cl.² C09K 5/00

Twórcy wynalazku: Alfred Bednarski, Włodzimierz Montewski, Franciszek Steinmec, Stanisław Ligęza, Adam Ozga

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

Olejowy nośnik ciepła

1

Przedmiotem wynalazku jest olejowy nośnik ciepła do instalacji grzewczych pracujących w zakresie temperatur od -30 do $+360^{\circ}\text{C}$. Zasadniczą cechą charakteryzującą przydatność eksploatacyjną olejowego nośnika ciepła jest jego 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 olejowych nośników ciepła ograniczona jest przez powstawanie produktów krakowania o niskiej temperaturze początku wrzenia, powodujących wzrost ciśnienia w układzie oraz tworzeniem substancji o dużych ciężarach molekularnych typu asfaltenów, prowadzących do powstawania koksu, który razem z zanieczyszczeniami tworzy stałą powłokę na powierzchniach wymienników ciepła. Dolna temperatura stosowania olejowego nośnika ciepła jest zależna od typu pompy oraz temperatury krzepnięcia.

Dla olejów pochodzenia węglowodorowego naturalnych, syntetycznych lub ich mieszanin wydzielanie osadów wzrasta szczególnie w temperaturach rzędu 200°C i powyżej. W celu ograniczenia wydzielania osadów z olejów w temperaturach powyżej 200°C stosuje się oleje węglowodorowe o specjalnie dobranym składzie. Istotną tutaj jest procentowa zawartość w oleju węglowodorów aro-

2

matycznych, żywic oraz inhibitorów destrukcji węglowodorów podczas długotrwałej pracy.

5 W charakterze inhibitorów destrukcji mieszanin węglowodorów używa się antyutleniaczy typu fenoli względnie amin. Stwierdzono, że olejowy nośnik ciepła o dużej stabilności termicznej i termooksydacyjnej wytworzyć można przez wprowadzenie w jego skład w charakterze inhibitora powstawania osadów alkilofenolanów wapniowych lub alkilofenolanów barowych oraz estrów alkenotiofosfonowych i/lub imidów alkenobursztynowych.

Istotą wynalazku jest zastosowanie do olejów pochodzenia mineralnego syntetycznego lub ich mieszanin o temperaturze początku wrzenia 300°C , 15 głównie gdzie 5% frakcji destyluje powyżej 360°C , zawierających minimum 25% wagowych węglowodorów aromatycznych oraz maksimum 3% wagowych żywic, oznaczonych wg normy PN-72/C-4025. W charakterze inhibitora powstawania osadów stosuje się alkilofenolan wapniowy i/lub alkilofenolan barowy o rezerwie alkalicznej do 200 mm KOH/g w ilości do 3% wagowych korzystnie do 2% wagowych, oraz do 5% wagowych korzystnie do 3% wagowych imidu alkenobursztynowego o 20 ciężarze cząsteczkowym od 1000—1600 oraz zawartości azotu do 2,5% wagowych i/lub estru alkenotiofosfonowego o ciężarze cząsteczkowym od 900—1500 oraz zawartości fosforu do 2% wagowych.

Przykład. Sporządzono 4 różne mieszanki, 30 które poddano testom odporności termooksydacyj-

nej w temperaturze 200°C oraz badaniom skłonności olejów do tworzenia osadów w temperaturze 330°C. Mieszanek A₀ stanowi olej bazowy bez dodatków, natomiast mieszanki A, B i C to mieszanina oleju bazowego A₀ z różnymi dodatkami, których ilość i typ podano w tabeli. Do sporządzenia mieszanek użyto oleju węglowodorowego o własnościach: gęstość w 20°C 0,895 g/cm³, lepkość w temperaturze 100°C 4,56 cSt, temperatura zapłonu w tyglu otwartym 201°C, temperatura krzepnięcia -35°C, zawartość pozostałości po skokowaniu 0,10% wagowych i analizie chromatograficznej: węglowodory aromatyczne 58% wagowych, węglowodory parafinowo-naftenowe 49,9% wagowych i zawartość żywicy 1,1% wagowych; ilość węgla aromatycznych 24,09% wagowych, ilość węgla naftenowych 11,91% wagowych, ilość węgla parafinowych 64,0% wagowych. Do sporządzenia mieszanek A, B i C użyto następujących dodatków:

- alkilofenolan wapniowy, rezerwa alkaliczna typu węglanowego 205 mg KOH/g, średni ciężar cząsteczkowy grupy fenolanowej 270, popiół siarczanowy 24,3% wagowych,
- alkilofenolan barowy, rezerwa alkaliczna typu wodorotlenowego 67 mm KOH/g, średni ciężar cząsteczkowy grupy fenolanowej 270, popiół siarczanowy 13,9% wagowych,
- imid alkenobursztynowy — 50% roztwór olejowy, zawartość azotu 0,8% wagowy, średni ciężar cząsteczkowy 1450,
- ester alkenotiofosfonowy, 50% roztwór olejowy, zawartość fosforu 0,8% wagowych, średni ciężar cząsteczkowy 1380.

	Mieszanki			
	A ₀	A	B	C
Olej węglowodorowy (% wagowy)	100,0	93,5	92,5	96,0
Dodatki:				
— alkilofenolan wapniowy (% wagowy)	—	1,5	4,0	—
— alkilofenolan barowy (% wagowy)	—	—	—	2,0
— imid alkenobursztynowy (% wagowy)	—	5,0	3,5	—
— ester alkenotiofosfonowy (% wagowy)	—	—	—	2,0

Testy określające przydatność mieszanek A₀, A, B i C.

Odporność termooksydacyjną określono według PN-67/C-04080 w temperaturze 200°C przy przepływie powietrza 5 l/h, w obecności katalizatora miedzi o czystości 99,99% w ciągu 16 godzin.

Kryteria oceny:	Mieszanki			
	A ₀	A	B	C
— iloraz lepkości w 50°C	1,38	1,31	1,26	1,20
— różnica pozostałości po skokowaniu	1,07	0,88	0,72	0,72
— osady (po próbie)	ślady	brak	brak	brak

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

Kryteria oceny:	Mieszanki			
	A ₀	A	B	C
— przyrost lepkości % w temp. 50°C	158	126	93	81
— przyrost masy na płytkach w mg	210	163	120	93

Zastrzeżenia patentowe

1. Olejowy nośnik ciepła pracujący w zakresie temperatur od -30 do 360°C, **znamienny tym**, że zawiera olej węglowodorowy o temperaturze wrzenia 5% frakcji powyżej 360°C oraz do 3% wagowych korzystnie do 2% wagowych alkilomenolów metali ziem alkalicznych o rezerwie alkalicznej do 300 mg KOH/g i do 5% wagowych, korzystnie do 2,5% wagowych imidu alkenobursztynowego o ciężarze cząsteczkowym od 1000 do 1600 oraz zawartości azotu do 2,5% wagowych lub estru alkenotiofosfonowego o ciężarze cząsteczkowym od 900 do 1500 oraz zawartości fosforu do 2% wagowych.

2. Olejowy nośnik ciepła według zastrz. 1, **znamienny tym**, że olej węglowodorowy zawiera minimum 25% wagowych węglowodorów aromatycznych mających od 4 do 40% węgla aromatycznych, od 3—40% węgla naftenowych i od 25—75% węgla parafinowych oraz do 3% żywicy.