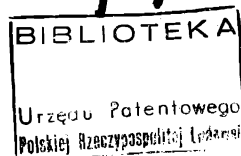


Opublikowano dnia 30 lipca 1963 r.

F 026 184/04



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47002

~~Kl. 46 a⁶, 7~~
Kl. internat. C 10 l

46a, 77/04

Romuald Sarosiek
Gdańsk, Polska

Henryk Majer
Gdynia, Polska

Kazimierz Kołakowski
Sopot, Polska

Sposób wytwarzania dodatku wielofunkcyjnego, polepszającego właściwości paliw płynnych

Patent trwa od dnia 14 listopada 1960 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania dodatku wielofunkcyjnego, polepszającego właściwości paliw płynnych.

Paliwa płynne, stosowane zwłaszcza do napędu statków motorowych lub parowych, wykazują szereg wad.

Z biegiem czasu wydzielają się z nich części stałe, które osadzając się na dnie zbiorników okrętowych, powodują zmniejszenie się pojemności tych zbiorników i zwiększenie martwej wagi statku. Na skutek powstawania tych osadów zbiorniki trzeba oczyszczać, co związane jest z dodatkowymi kosztami, poza tym

powstają zakłócenia, wywołane zatykaniem się filtrów i przewodów.

Tworzący się nagar na skutek niezupełnego spalania się paliwa powoduje zanieczyszczenie cylindrów, co pociąga za sobą konieczność częstszego czyszczenia silników i z tym związane przestoje i koszty.

Paliwo płynne, znajdujące się w zbiornikach okrętowych, ulega powolnemu lecz stałemu procesowi utleniania, co jest przyczyną tworzenia się kwasów organicznych, działających korozyjnie na stalowe płyty dna i ścian zbiorników.

Kwas siarkowy, powstający z zawartej w paliwie płynnym siarki, w czasie jego spalania w cylindrach silników i pod kotłami parowymi, działa silnie korodująco na metalowe części mechanizmów silników i kotłów.

Woda, oddzielająca się od paliw płynnych, która powstaje ze skroplin i przecieków płyt poszycia kadłuba statku, powoduje również korozję zbiorników paliw płynnych.

W celu usunięcia lub zmniejszenia niepożądanych właściwości paliw płynnych, stosuje się niewielki dodatek różnych związków chemicznych, który w przypadku działania kilkukierunkowego nazywa się dodatkiem wielofunkcyjnym.

W skład wielu znanych dodatków wielofunkcyjnych wchodzi, między innymi, nafteniany metali ciężkich, które katalitycznie polepszają spalanie paliwa płynnego, działają antykorozyjnie i zmniejszają ilość tworzącego się nagaru, ponadto działają dyspergująco na tworzący się w paliwie osad, zapobiegając przez to osadzaniu jego na dnie zbiorników.

W skład znanych dodatków wielofunkcyjnych wchodzi również organiczne związki fosforu, jak np. trójkrezylofosforan, który zwiększa antynagarrowe działanie naftenianów i powoduje to, że tworzący się nagar posiada bardziej luźną postać, co ułatwia jego usuwanie.

Znane sposoby wytwarzania dodatku wielofunkcyjnego polegają na rozpuszczaniu naftenianów w rozpuszczalnikach organicznych, po czym do tak otrzymanych roztworów wprowadza się trójkrezylofosforan. Wadą dodatków wielofunkcyjnych otrzymanych znany sposób jest to, że wytrąca się z nich osad, który nie rozpuszcza się zupełnie w paliwie płynnym, do którego ten dodatek wprowadza się.

Ważne jednak jest, aby dodatek wielofunkcyjny posiadał zdolność łatwego mieszania się z ropą naftową i jej produktami. Warunek ten zostaje spełniony, jeżeli wszystkie składniki dodatku wielofunkcyjnego stanowią ciecz jednorodną, rozpuszczalną w ropie naftowej i jej produktach o lepkości nie przekraczającej 30 centipoisów i o ciężarze właściwym niewiele odbiegającym od ciężaru właściwego ropy naftowej.

Stwierdzono, że warunki te spełnia dodatek wielofunkcyjny otrzymany przez rozpuszczenie naftenianów metali ciężkich w produktach reakcji kwasów naftenowych z trójetanoloami-

ną z dodatkiem rozpuszczalnika, łatwo mieszającego się z ropą naftową, np. oleju mineralnego a następnie zmieszanie z trójkrezylofosforanem i naftą.

W sposobie według wynalazku jako nafteniany metali stosuje się nafteniany baru, miedzi i manganu, a jako rozpuszczalnik olej transformatorowy i naftę. Rozpuszczanie naftenianów w produktach reakcji kwasów naftenowych i trójetanoloaminy wraz z dodatkiem oleju mineralnego prowadzi się w temperaturze 120—200° C, po czym do tak otrzymanego roztworu, po oziębieniu do temperatury poniżej 100° C, wprowadza się trójkrezylofosforan i naftę.

Produkty reakcji kwasów naftenowych i trójetanoloaminy, oprócz właściwości stabilizujących roztwór naftenianów metali ciężkich, posiadają zdolność powstrzymywania korozji stali, stykającej się z ropą naftową i z wodą. Właściwości te sprawdzono w doświadczeniach, polegających na przemiennym zanurzaniu próbek blach okrętowych w ropie naftowej i w wodzie morskiej. W przeprowadzonych dwóch równoległych doświadczeniach próbka stalowa, zanurzana przemiennie w ropie naftowej i w wodzie morskiej, wykazała większy stopień skorodowania, niż płytka zanurzana przemiennie w wodzie morskiej i w ropie naftowej, zawierającej dodatek wielofunkcyjny otrzymany sposobem według wynalazku.

Przykład. Materiały wyjściowe, to jest nafteniany, użyte do produkcji dodatku wielofunkcyjnego, otrzymuje się przez wytrącanie ich z roztworu wodnego naftenianu sodu za pomocą soli odpowiedniego metalu. Tak więc naftenian baru wytrąca się roztworem wodnym chlorku barowego, naftenian miedzi roztworem siarczanu miedziowego, zaś naftenian manganu siarczanem manganowym. Nafteniany baru, miedzi i manganu wytrąca się z roztworu wodnego naftenianu sodu, nie zawierającego nadmiaru alkali. W przypadku, gdy otrzymany przez zmydlenie kwasów naftenowych, za pomocą wodorotlenku sodu, roztwór wodny naftenianu sodu posiada odczyn alkaliczny, dodaje się kwasów naftenowych w ilości potrzebnej do zubożenia roztworu. Nafteniany baru, miedzi i manganu, po ich wytrąceniu, przemycywa się wielokrotnie gorącą wodą. Przemycanie wodą powtarza się tyle razy, aż woda po przemyciu naftenianów nie będzie wykazywać wobec azotanu srebra reakcji na jony Cl⁻, a wobec chlorku baru reakcji na jony SO₄²⁻.

Składniki dodatku wielofunkcyjnego rozpuszcza się w naczyniu z blachy stalowej w kształcie walca o pojemności około 1500 litrów. Naczynie posiada podwójne dno, a przestrzeń pomiędzy ściankami podwójnego dna wypełnia się czynnikiem ogrzewającym, którym jest ciecz wysokowrząca, jak np. gliceryna lub olej parafinowy.

Naczynie ustawia się na palenisku opalanym węglem lub gazem. Zawartość naczynia miesza się za pomocą wolnoobrotowego mieszadła z napędem mechanicznym.

Do opisanego naczynia wlewa się 85 kg kwasów naftenowych i 45 kg trójetanoloaminy, po czym mieszaninę ogrzewa się do temperatury 100°C i miesza się do całkowitego jej sklarowania. Następnie wlewa się 50 kg oleju transformatorowego, podnosi się temperaturę mieszaniny do 150°C, po czym dodaje się porcjami 180 kg naftenian baru, 70 kg naftenian miedzi i 40 kg naftenian manganu, mieszając i ogrzewając tak długo, aż nastąpi całkowite ich rozpuszczenie i ustanie pienienia się cieczy. Po rozpuszczeniu naftenianów przerywa się ogrzewanie i po obniżeniu temperatury zawartości naczynia poniżej 100°C, wlewa

się 70 kg trójkrezylofosforanu i 460 kg nafty. Po wymieszaniu zawartości naczynia, produkt rozlewa się do beczek żelaznych.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania dodatku wielofunkcyjnego, polepszającego właściwości paliw płynnych, zawierającego nafteniany metali ciężkich, rozpuszczone w rozpuszczalnikach organicznych, oraz trójkrezylofosforan, znamienny tym, że kwasy naftenowe miesza się z trójetanoloaminą w temperaturze do 100°C, a do klarownego produktu reakcji, po dodaniu oleju mineralnego i po ogrzaniu do temperatury 120—200°C wprowadza się nafteniany baru, manganu i miedzi, po czym tak otrzymany roztwór oziębia się do temperatury poniżej 100°C i miesza z trójkrezylofosforanem i naftą.

Romuald Sarosiek

Henryk Majer

Kazimierz Kołakowski

Zastępca: mgr inż. Janusz Kryczkowski
rzecznik patentowy