

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠТИTU



INDUSTRISKE SVOJINE

KLASA 23 (3)

IZDAN 1 FEBRUARA 1937.

## PATENTNI SPIS BR. 12809

Standard Oil Company of California, Wilmington, U. S. A.

Postupak za proizvodnju i upotrebu mazivnih kompozicija iz klase mineralnih ulja.

Prijava od 26 oktobra 1935.

Važi od 1 maja 1936.

Traženo pravo prvenstva od 31 avgusta 1935 (U. S. A.).

Ovaj se pronalazak odnosi na nove i korisne kompozicije iz klase složenog mineralnog ulja, i na postupak za proizvodnje i upotrebu istih. Posebice, pronalazak se odnosi na poboljšano podmazivanje metalnih delova i površina, čije se redovno podmazivanje vrši, bilo namerno ili neizbežno, u prisustvu ulja nerastvornih tela, koja su u suspenziji ili se stvaraju u samom mazivu, odnosno u toku stvaranja u tečnom mazivnom ulju, koje je namenjeno da podmazuje te delove i površine.

Kao što je to dobro poznato, neki put je vrlo poželjno da se izvesna upršena tela, kao grafit, koloidalni metali ili neorganske metalne soli i tome slično, unose u mineralno mazivo ulje. Jedna urodna teškoća, na koju se nailazi pri praktičnoj upotrebi tako dopunjениh ulja jeste težnja, da se sva čvrsta tela, nerastvorna u ulju, stalože iz suspenzije ili disperzije u ulju, bilo za vreme ležanja na stovarištu, bilo za vreme upotrebe usled prikupljanja u onim mašinskim delovima, koji nisu neprestano kupani slobodno tekućim mlazem tečnog maziva.

Cilj je ovom pronalasku da prikaže i pripremi takve kompozicije mineralnih ulja, koje sadrže jako ustinjena čvrsta tela, nerastvorna u ulju, kako disperzirana ili suspendovana u ulju, u kojima tako disperzirana ili suspendovana tela teže da se zadrže u bitno stabilnoj suspenziji bez taloženja za vreme držanja na stovarištu i bez sakupljanja u onim mašinskim delovima, koji nisu stalno i silovito kupani

velikim i tekućim mlazem samog tečnog mineralnog mazivog ulja.

Kao što je dobro poznato, podmazivanje zagrejanih metalnih delova i površina vrlo je često skopčano sa velikim teškoćama, koje proizilaze od težnje ka raspadanju, na koju se nailazi kod svih tečnih ugljovodonicih i masnih ulja za podmazivanje, kada se ona podvrgnu visokim temperaturama, naročito ako se to izlaganje visokim temperaturama vrši u prisustvu neke oksidišuće atmosfere. Pri raspadanjima ove vrste, pojavljuju se plastična tela kao proizvod oksidacije ili polimerizacije. Ova tela mogu za neko vreme da ostanu u slobodnoj suspenziji ili disperziji u podmazujućem ulju, ali najzad ona teže da se skupe ili nagomilaju na onim mašinskim delovima, koji im mogu pružiti dovoljno zaklona, pa, ako se takvi delovi izlože ili su izloženi toplosti, pomenuta tela teže da se konačno izdvoje iz ulja i stvaraju aglomerisane mase, poznate pod imenom „guma“ ili „mulja“, „koksa“ ili „ugljena“ sa vrlo štetnim uticajem i posledicama po kruženje mazivog ulja i slobodnog kretanja delova, koji treba da se podmazuju, uz konačno slepljivanje i ukočenje pridruženih mašinskih elemenata. Kao primer za uticaj tako stvorenih proizvoda raspadanja, koji su eventualno nerastvorni u ulju, može se navesti slepljivanje i zaribavanje klipova i klipnih prstenova, naročito u aeroplanskim i automobilskim dizelmotorima. U takvim motorima, temperature u mašini su vrlo visoke i rad punom snagom za

dugi period vremena, sasvim je normalna pojava. Pod takvim okolnostima napred pomenuti proizvodi raspadanja, oksidacije i ili polimerizacije ulja teže da se vrlo brzo sakupe u žlebovima klipnih prstenova, gde se neprekidnim nagomilavanjem i koksiranjem stvrđnjavaju i sasvim spreče kretanje prstenova. Usled toga utrošak ulja postaje veći, dok se korisna snaga motora smanjuje. U automobilskim dizel motorima te su okolnosti pogoršane delimičnim začuvanjem uljane mase u radiličinoj kućištu proizvodima delimično oksidisanog goriva. Konačno klipni prstenovi bivaju tako zagadeni i slepljeni ugljenisanjem sakupljenih taloga da se rad motora mora prekinuti radi čišćenja. Ova je okolnost tako ozbiljna, da se može slobodno reći da se ima smatrati kao najglavnija osobina mazivih ulja namenjenih upotrebi u aeroplanskim motorima i automobilskim dizel motorima, stepen njihove sposobnosti da omoguće rad motora bez zagadivanja klipnih prstenova, u toliko pre, što se stvarna dužina rada i životra takvih motora vrlo često određuje potrebom da se klipni prstenovi čiste. Postupak za čišćenje klipnih prstenova pomoći raznih rastvornih sredstava izgleda da nije doprineo poboljšanju situacije, niti je to poboljšanje došlo do postupka za rafiniranje ulja putem izdvajanja pomoći rastvaranja, i to iz razloga, što su maziva ulja, koja su bila rafinisana postupkom rastvaranja, mada sama po sebi stabilnija u pogledu stvaranja mulja ili asfaltnih tela pod radnim okolnostima u motoru, nego ulja koja su bila treštirana kiselinama ili glinom, vrlo slaba „rastvorna“ sredstva za tako stvorena tela, koja su po svojoj prirodi nerastvorna u ma kojoj vrsti ulja. Usled toga, slepljivanje i zaribavanje klipnih prstenova može biti još mnogo ozbiljnije nego u slučaju podmazivanja sa manje stabilnim ali sa jače rastvornim uljima, koja su bila upotrebljavana pre pojave postupka za izdvajanje putem rastvaranja.

Dalji je cilj ovog pronalaska da prikaže i stvari tečna mazivna ulja iz kojih se, za vreme rada, nagomilavanja takvih čvrstih ili plastičnih tela, kao što se stvaraju oksidanjem, polimerizacijom ili raspadanjem mineralnih mazivnih ulja, ili taloženjem ugljeničnih ili kojih drugih taloga iz goriva, ili se unose u mašinu na ma koji način, na primer, drumska prašina i t. d., neće vršiti niti sakupljati u masama, koje su nerastvorne u ulju, ili na zaklonitim mestima u mašini, kao što su to žlebovi klipnih prstenova, prenosnika i zupčanika za razvod paljenja itd., itd.,

već na protiv, da sva takva tela ostaju u bitno stalnoj i slobodnoj suspenziji ili disperziji.

Jedan dalji cilj ovog pronalaska jeste da prikaže i stvari takva tečna mineralna ulja, koja, za vreme rada, teže da uklone ili otklone sakupljanje onih čvrstih ili plastičnih tela, koja su ranije bila stvorena ili staložena t.j., pre nego što su primenjena ulja prema ovom pronalasku.

Još jedan drugi cilj ovoga pronalaska jeste da prikaže i stvari tečna goriva, naročito onog tipa, koji se, radi sagorevanja, uštrcavaju u motore ili peći, i pri čijoj se upotrebi u takvim postrojenjima, stvaranje gumastih ili ugljeničnih taloga u velikoj meri sprečava i omogućava da se talože na zagrejanim izlaznim otvorima, a takođe se sprečava i ojedanje i nagnjanje izlaznih otvora od strane sitnih stranih tela, kao što je drumska prašina ili ugljenične materije nerastvorne u ulju.

Nadeno je da se unošenjem malih količina izvesnih metalnih soli nerastvornih u ulju, naročito metalnih soli petroleumskonaftenskih kiselina, obično dobro rafinirano mazivno ulje iz redovne prodaje (bez obzira da li je to mazivno ulje bilo prirodno ili sintetično, bilo destilat niže tačke ključanja, bilo neki ostatak destilacije i bez obzira da li je bilo rafinirano tretiranjem pomoći kiselina, gline, selektivnih rastvarajućih sredstava za rafiniranje, ili ma kojom kombinacijom tih postupaka), dobiju sledeće vrlo važne osobine i to prvo, slobodna i bitno postojana suspenzija ili disperzija čvrstih ili poličvrstih tela nerastvornih u ulju, može se namerno pripraviti; pri tome naftenske soli, rastvorne u ulju, izgleda da služe kao disperzirajuća ili peptizirajuća sredstva. Drugo, osigurava se slobodna i bitno stalna suspenzija ili disperzija svih stranih tela, koja se mogu stvoriti ili uneti u ulje prilikom rada motora, a pri tome se otklanja nagomilavanje tih tela na delove i površine, koje se podmazuju, usled čega klipni prstenovi i sami klipovi ostaju čisti i slobodni. Na taj način se postiže da se guma i mulj talože a pri tome ni korisna snaga, niti utrošak maziva, niti period za opšti pregled motora nisu nepovoljno preinačeni niti pogoršani čak i pod tako otežanim okolnostima, kao što preovlađuju kod automobilskih dizel-motora i avionskih motora.

Dalje, prisustvo malih količina ovih metalnih naftenata, koji su u ulju nerastvorni, u uljanom gorivu, koje se upotrebljava za loženje peći, ili u dizel-motorima, vrlo značajno smanjuje težnju ka eroziji i zagadivanju ili zapušavanju ot-

vora za uštrcavanje goriva, i to zbog toga, što materije, koje prouzrokuju to krunjenje ili ojedanje, odnosno eroziju izlaznih otvora, stoje u potpunoj suspenziji u ulju, koja je omogućena prisustvom pomenutih metalnih naftenata.

Da bi se stručnjaci u ovom poslu uputili u izvođenje ovog pronaleta i u prirodu i raznolikost rezultata koji se tom primenom postižu, dajemo sledeće primerе, koji, u svakom slučaju, imaju da služe samo kao prikaz i ne mogu se uzeti da u makome smislu ograničavaju primenu i izvođenje ovog pronaleta samo na činjenice izložene u tim primerima.

Radi prikaza pripreme suspenzija ili disperzija čvrstih tela nerastvornih u ulju, i to suspenzija ili disperzija bitno postojanog oblika, neka posluži sledeći primer:

**Prvi primer:** Jednom dobro rafiniranom mazivnom ulju za motore, poreklom iz Kalifornije, Sjedinjene Američke Države, bilo je dodato 0,5% po težini jednog Acheson-grafita, koji je poznat u trgovini kao „koloidalni grafit No. 38”. Ovaj je grafit pripremljen za unošenje u ulja, i vrlo se lako i brzo disperzira u njemu prostim mehaničkim mešanjem. Grafitirano ulje bilo je podeljeno u dva dela, u jednom od kojih je bilo rastvoreno 1,0% po težini bazisne aluminijumske soli petroleumsko-naftenskih kiselina, pripremljene reakcijom između dve molekularne proporcije naftenskih kiselina i jedne proporcije aluminijum-hidroksida, umesto normalnog odnosa od tri molekularne proporcije koja se upotrebljava za izradu „normalnog aluminijumskog naftenata”.

Pošto je ulje ostavljeno da stoji u miru, grafit je bio bitno i potpuno stalovan u vremenu od dva dana iz onog dela ulja, koji nije bio dopunjeno rečenom soli, t.j. nije bio „kompaundiran”. Kompaundirano grafitirano ulje, isto je tako ostavljeno da stoji u miru, pri čemu posle istog perioda od dva dana svega neznatan deo disperziranog grafta bio se je stalazio, a na kraju perioda stajanja od tri meseca, svega je jedna polovina prvobitno disperziranog grafta prešla u talog.

Treba pri tome naznačiti i uočiti da je viskositet po Sayboltovom univerzalnom aparatu bio za gore pomenuto ulje oko 500 sekundi pri temperaturi od 37,8°C., a posle dodavanja od 1% po težini aluminijum „di-naftenata”, viskositet ulja povećan je samo na 555 sekundi pri temperaturi od 37,8°C.

**Dруги primer:** Kalifornijsko uljano gorivo za Dizel-motore, oznake 27+A.P.I., bez ikakvog taloga, bilo je prođuvano vazduhom na visokoj temperaturi u

„Indiana” oksidacionoj mašini za probu, na koju ćemo se i danije pozvati. Oksidisano gorivo ulje bilo je filtrirano, i asfaltna jedinjenja bila su staložena iz filtrata dodavanjem tečnog pentana. Probni primerci ovog taloženja pomoću pentana, u jednakim iznosima, bili su dodati jednom kalifornijskom mazivom ulju, tretiranom pomoću kiselina, čiji je viskositet iznosio 510 sekundi pri temperaturi od 37,8°C., a ovome još i mazivog ulja koje je sadržavalo 1% po težini raznih metalnih naftenata. Posle potpune disperzije izvršene mehaničkim putem, ulja, koja su sadržavala asfaltna jedinjenja ostavljena su u miru za vreme od 8 dana, na kraju kojeg perioda taloženje asfaltnih jedinjenja u raznim uljima bilo je kao što se vidi iz sledeće tabele:

Primerak:	Metalni naftenat sadržan u ulju:	Taloženje posle perioda od 8 dana:
(a)	ništa	potpuno.
(b)	Aluminijuma	ništa
(c)	Olova	ništa
(d)	Bakra	ništa
(e)	Cinka	tragova
(f)	ništa	potpuno.

Radi ukazivanja na korisnost pripreme ulja, u kojima proizvodi oksidacije, polimerizacije ili raspadanja, koji se stvaraju za vreme podmazivanja motora pri visokim temperaturama, koje u tim mašinama preovladaju, ostaju u stalnoj suspenziji ili disperziji u mesto da se talože i nagomilavaju na metalnim površinama i time vrše škodljivo dejstvo na koristan rad motora, neka posluži sledeći primer:

Jedno-cilindrični benzinski motor, prečnika cilindra od 6,45 cm. i dužine hoda 6,45 cm., bio je postavljen na probnu težgu i podmazivan raznim uljima, bilo kompaundiranim, bilo nekompaundiranim, da bi se potpuno razvile sve težnje za slepljivanje klipa i zagadivanje klipnih prstenova pod uslovima, koji vrlo blizu odgovaraju punom opterećenju motora pod najtežim uslovima rada. Rad motora bio je neprekidan, sa 1600 obrta na minut, sem za vreme zaustavljanja radi pregleda i ispitivanja. Temperatura rukavca za hlađenje stalno je održavana na 173,5°C., a temperatura ulja u skupljajućoj jami na visini od 104,5°C. Pod ovako strogo kontrolisanim uslovima rada, upotrebljavajući stalno jedno isto motorno gorivo, dobijeni su vrlo precizni rezultati i pored na izgled teške i neizvesne prirode pojave koja je trebala biti merena.

Na strani 4 data je tabela koja prikazuje prirodu probnoga ulja sa i bez dodatka raznih metalnih naftenata rastvore-

nih u ulju, i daje što je moguće tačniju sliku stanja, u kome su se nalazila tri klipa na kraju motorovog rada sa označenim uljem, kada je motor bio rasturen na završetku ubeleženog broja radnih časova pod gornjim uslovima.

Po završetku radnog perioda br. 82, motor je bio ponova sklopljen bez čišćenja klipa ili prstenova, pri čemu su prsten od 7,55 cm., i prsten za unos ulja bili nepokretni do označene vrednosti na pom. strani. Posle toga upotrebljeno je slično ulje kao i za vreme radnog perioda br. 81,

kao mazivo u radiličnoj kućici, samo što je to ulje sada sadržavalo 1,0% aluminiјum-di-naftenata. Posle rada od 2—1/2 časova, začepljeni prstenovi bili su potpuno oslobođeni.

Radi uporedivanja, ulja koja su sadržavala 1,0% po težini raznih naftenata, bila su upotrebљena u probama, čiji su rezultati izneti u tablici na pom. strani. U mnogim slučajevima i ulja sa sadržajem naftenata manjim od 1,0% mogu se vrlo korisno upotrebiti.

Br. radnog perioda	ODAKLE	Ulije Visk. na 99°C	V. I.	Koji je naftenat dodat;	Broj časova do zariba v.	Stepeni kružnog luka zaribavanja na		
						Prstenu broj 1	Prstenu broj 2	Prstenu broj 3
81	Kalifornija, kiselinom tretirano.	57	—	1% Aluminijum - dinafenat	45+)	0	0	0
82	" "	54	20	Ništa	30	0	180	360
84	" "	51	20	Ništa	20	360	360	360
85	" "	55	—	1% Aluminijum - dinafenat	45+)	0	0	0
91	Pennsylvania, aeroplansko	53	—	1% Cink-dinaftenat	45+)	0	0	0
95	" "	100	101	Ništa	22,5	180	180	0
93	Pennsylvania,	106	—	1% A'uminijum - dinafenat	22,5	0	0	0
99	" "	68	106	Ništa	15	180	0	0
100	Srednje-kontinentalno, rafin. rastvaračima,	—	—	1% Aluminijum dinafenat	105+)	0	0	0
104	" "	68	100	Ništa	15	90	360	0
105	Kalifornija, kiselinom tretirano	72	—	1% Aluminijum - dinafenat	30+)	0	0	0
108	" "	—	—	1% Kobalt naftenat	45+)	0	0	0
109	Kalifornija, rafin. rastvaračima	—	—	1% Aluminijum-mono naftenat	45+)	0	0	0
112	" "	—	—	1% Magnezijum-naftenat	45+)	0	0	0
113	" "	57	33	Ništa	80	0	360	0

\*) Bez zaribavanja, kretanje otežano.  
V. I. = viskozitetni indeks.

Na primer,

Kalifornijsko ulje, rafinirano rastvaračima, sa viskozitetom od 57 sekunada, na temperaturi od 99°C., viskositni indeks (V.I.) 33 koje je sadržavalo 0,5% po težini magnezijum naftanata, bilo je podvrgnuto probama pod istim uslovima, kao što je napred bilo opisano. Posle 75 časova rada motora, svi su klipni prstenovi bili potpuno slobodni. (Uporedi radni period 112 i 113 (na str. 4) u kojima je isto mineralno mazivo ulje bilo upotrebljeno pod istim uslovima rada, sa 1,0% magnezijum naftenata, i bez ikakvog dodatka metalnih naftenata respektivno).

Na suprot izgledu klipova i pridruženih mašinskih delova posle rada sa nekompaundiranim uljanim mazivom, ti su delovi bili potpuno svetli i čisti posle rada sa mazivnim uljem koje je sadržavalo

rastvorene metalne naftanate.

Radi daljeg prikazivanja gore pomenutih dejstva, dajemo i ovaj primer:

Jedan Cummins-ov dizel motor od šest cilindera i 125 konjskih snaga bio je stavljen u rad spregnut sa jednim električnim dinamometrom i bio je opterećivan pri raznim brzinama i teretima da se imitira rad teretnih automobila na ravnom putu, na uzbrdici i na nizbrdici, sve to tako, da odgovara dužini od oko 6500 kilometara drumskog puta. Stanje klipnih prstenova prikazano je niže dole: Prvo, kako su izgledali posle rada sa vrlo brižljivo rafiniranim kalifornijskim mazivnim uljem viskoziteta 54 na 99°C., i viskozitetnog indeksa 20; drugo, kako su izgledali posle rada sa istim uljem, kome je bilo dodato 1,0% po težini aluminijum di-naftenata.

Radni pe-riod Br.	Radni uslovi	Naziv ulja	Klipni prstenovi zaribani	Kružni luk zaribavanja prstena u stepenima
4	Promenljiva brzina i teret	Kalifornijsko, kiselinom tretirano	№ 5 gornji prsten № 6 gornji brsten № 6 drugi prsten	270° 360° 180°
7	Promenljiva brzina i teret	Kalifornijsko kiselinom tretirano + 1% aluminiјum di-naftanatom	Svi prstenovi slobodni	

Još jedan primer:

Rad istog motora od 125 konjskih snaga (Cummins-dizel) bio je podešen da podržava putovanje po ravnom putu i pod istom brzinom i pod punim teretom, da bi se temperatura motora povećala. Radni uslovi su pretstavljali putovanja od po 500 kilometara svaki sa stalnom brzinom motora od 1600 obrta na minut (67,5 km/sat) sa ukupno 16 putovanja u ukupnoj dužini od 8000 kilometara. Po zavr-

šetku ovih putovanja motor je bio rastavljen radi ispitivanja.

Izgled klipnih prstenova na završetku ovih proba, pri radu sa istim uljem u različnoj kući (identičnim sa onim, koje je gore naznačeno za rad sa promenljivom brzinom i promenljivim teretom) i to sa i bez dodatka od 1,0% po težini aluminiјumskog dinaftanata, i ti su rezultati izloženi u sledećoj tablici:

Radni pe-riod Br.	Radni uslovi	Naziv ulja	Klipni prstenovi zaribani	Kružni luk zaribavanja na prstenu u stepenima
8	Stalna brzina, puno opterećenje, teški uslovi rada	Kalifornijsko mazivno ulje kiselinom tretirano	№ 2 gornji № 4 gornji № 4 drugi № 6 gornji № 6 drugi	90° 360° 90° 180° 90°
9	Stalna brzina, puno opterećenje, teški uslovi rada	Kalifornijsko mazivno ulje kiselinom tretirano + 1% aluminiјum di-naftanata	№ 2 gornji klipni prsten*)	30°
10	Stalna brzina, puno opterećenje, teški uslovi rada	Kalifornijsko mazivno ulje, kiselinom tretirano	№ 1 gornji № 2 gornji № 3 gornji № 4 gornji № 4 drugi № 5 gornji № 5 drugi № 6 gornji № 6 gornji	360° 90° 360° 360° 270° 360° 270° 120° 120°

\*) U radnom periodu Br. 9 jedini je prsten koji se zaglavio izgledao je da mu se to desilo pre mehaničkim putem nego usled skupljanja i nagomilavanja gumaste mase.

Kao dalji primer sposobnosti kompozicija prema ovom pronalasku da uklanjuju taloženje gumaste mase i mulja, neka posluži sledeći primer, koji se odnosi na čišćenje jednog benzinskog autobuskog motora. Posle rada sa jednim netretiranim mazivnim uljem, autobuski motor bio je rastavljen i nadjeno je da u zagadenom stanju, sa gumastim i ugljeničnim talogom na klipovima, klipnim prstenovima,

podizačkim ručicama za ventile, zupčanicima za razvodnike paljenja, i drugim delovima motora. Ovaj je motor bio ponovo sklopljen bez ikakvog čišćenja, i vraćen je u saobraćaj sa istom vrstom mazivnog ulja u različnoj kući kao što je ranije bilo upotrebljavano, samo sada sa dodatkom od 1,0% po težini aluminiјum di-naftenata. Posle normalnog rada u dužini od oko 4.330 kilometara autobuski je mo-

tor bio rastavljen radi ispitivanja i nadejno je da nije bilo nikakvog taloga u ventilskim komorama, radiličnoj kući, zupčanicima za razvodnike paljenja, i da je bilo mnogo manje tvrdog ugljenika na temenu klipova i da su žlebovi za podmazivačke prstenove na klipu bili najvećim delom očišćeni.

Još jedan dalji primer ovog prečišćavajućeg dejstva dobijen je ispiranjem četiri benzinska automobilска motora prvo sa nepreradenim mineralnim uljem za ispiranje, zatim sa istim uljem za ispiranje, kome je bilo dodato 2,0% po težini aluminijum di-naftenata. U svakom od tih slučajeva motor je bio ispiran dva puta, jedanput sa nepreradenim uljem za ispiranje, i jedan put sa prepariranim uljem prema ovom pronašlaku. U dva slučaja upotreba nepreradenog ulja izvedena je pre upotrebe preradenog ulja, a u druga dva slučaja bio je obrnuti red. Mada je vreme ispiranja bilo ogarčeno samo na 5 minuta, ispitivanjem istočenog ulja iz motora nadeno je da je preparirano ulje uklonilo dva puta veću količinu „asfaltnih materija“ nego nepreparirano ulje.

Mada je ovo prečišćavajuće dejstvo bilo ovde napomenuto u naročitoj primeni na motore sa unutrašnjim sagorevanjem, čišćenje drugih i sličnih metalnih delova i površina takođe je obuhvaćeno duhom i opsegom primene ovog pronašlaska.

Ne može se za sada dati tačno objašnjenje gore opisane pojave, i za sada ne želimo da pristupimo teoriskom objašnjanju, koje može biti ne bi moglo da se održi u vreme kada se u ovoj grani industrije bude mnogo više razumevalo i znalo o prirodi te pojave. Može se pomisliti da se gore naznačeno sprečavanje gomilanja ili stvaranja taloga od u ulju nerastvornih tela usled prisustva raznih u ulju rastvornih metalnih naftenata, proizvodi nekim nezapaženim i urodenim reakcijama koje

sprečavaju ili odlažu stvaranje baš samih tela nerastvornih u ulju čak i pod najtežim uslovima rada motora. Takvo objašnjenje, verujemo, sasvim je pogrešno iz sledećih razloga:

1. Ne uzimaju se u obzir gore nazvana dejstva za podržavanje suspenzije i disperzije, gde se taloženje grafita i raznih drugih usitnjениh čvrstih tela sprečava prisustvom malih količina pomenutih soli.

2. Stvaranje proizvoda oksidacije, polimerizacije ili raspadanja u stvari se i ne sprečava prisustvom tih soli, ni u laboratorijskim oksidišućim probama na visokoj temperaturi, ni pri stvarnom radu motora pod teškim uslovima rada, i to se može pokazati i analitičkim putem. Na primer:

Jedno kalifornijsko mazivno ulje, jake tretirano kiselinama i jedno pensilvanisko mazivno ulje, rafinirano rastvaračima, bili su podvrgnuti t. zv. »Indiana oksidišućoj probi« (opisanoj od Bernard-a i drugih u Vol. 34, No. 5 od maja meseca 1934 god. Glasnika Udruženja automobilskih inženjera — »Journal of the Society of Automotive Engineers«) za isti period vremena u prisustvu i bez prisustva 1,0% po težini aluminijum di-naftanata. Po završetku ovih proba, ulja su bila uklonjena, rashladena i filtrirana, a ostatak ispran, osušen i izmeren. Uljani filtrati su tada bili pomešani sa 9 zapremina tečnog pentana, kao taložnog sredstva za asfaltenske materije, oksidisana tela i tome slično, pa su u pentanu nerastvorni talozi izdvojeni, eprani sa pentanom, osušeni i izmereni. Dobijene težine nerastvornih tela, izračunate kao procenat po težini ulja izvadenih iz naprave za »Indiana oksidišuću probu«, izložene su u donjoj tabeli. Prvobitna ulja, pre podvrgavanja oksidišućoj probi, nisu zadržavala ni tela, koja se mogu filtrom izdvojiti, niti materije koje se mogu staložiti pentanom.

	Kalifornijsko mazivno ulje, kiselinom tretirano		Pensilvanisko maz. ulje, jako rafinirano rastvaračima	
	Sa 1% aluminijum di-naftanata	Bez aluminijum di-naftanata	Sa 1% aluminijum di-naftanata	Bez 1% aluminijum di-naftanata
Oksidišuća proba, časova % taloga filtriranjem % nerastvornih tela u pentanu iz filtriranog ulja	70 17,6	70 11,6	70 0,0014	70 0,0119
Ukupno nerastvornih tela	3,9 21,5	9,5 21,1	0,09 0,0914	0,08 0,0919

Može se zapaziti da prisustvo alumini-

num naftenatskog jedinjenja ne izgleda

da utiče na stvaranje konačno nerastvornih tela.

Isto tako, i u slučaju stvarnog podmazivanja motora, koji radi pod vrlo teškim uslovima: Posle rada napred pomenutog benzinskog jednocilindričnog motora, sa prečnikom cilindra 6,45 cm., i dužinom hoda 6,45 cm., sa temperaturom u hladnjaku oko cilindra od  $174^{\circ}\text{C}$ , i  $104,5^{\circ}\text{C}$ , temperature ulja u skupljajućoj jami, i kalifornijskim mazivim uljem, ra-

finiranim pomoću rastvarača, kao uljem za podmazivanje, sa i bez dodavanja od 1,0% po težini aluminiјum di-naftenata, izvadeno ulje iz motora bilo je filtrirano i filtrati pomešani sa tečnim pentanom, kao taložnim sredstvom za asfaltenske materije. Težina u pentanu nerastvornih tela, izračunata na bazi celokupne količine kućice, posle rada, prikazane su u sledećoj tabeli:

	Kalifornijsko ulje, rafinirano rastvaračima	
	Sa 1% aluminiјum di-naftenata	Bez 1% aluminiјum di-nafenata
Trajanje motorovog rada, časova . . . . .	30	30
% izfiltriranog taloga . . . . .	tragova	tragova
% U pentanu nerastvornih tela prisutnih u filterovanom ulju . . . . .	0,27	0,34

Pažljivim rasmatranjem raznovrsnih podataka izloženih gore, naime, bitno postojana suspenzija ili disprzija u mazivnom ulju čvrstih tela, koja su inače u takvom ulju nerastvorna, opseg oksidacionih polimerizacionih i/ili dekompozicionih proizvoda, koji se stvaraju pri oksidišućoj »Indiana« probi, i opseg proizvoda stvorenih oksidacijom, polimerizacijom i/ili raspadanjem pri stvarnom radu u motoru pod teškim uslovima, sa ili bez prisustva dodatih rastvorljivih naftenatskih jedinjenja —, dolazi se do zaključka da se dejstva, koja se opažaju usled prisustva pomenutih jedinjenja u svima slučajevima, imaju prislati izvesnom peptizirajućem ili zaštitnom koloidalnom dejству — t. j. da se čvrsta ili polu-čvrsta tela u suspenziji, bilo da su namerno dodata, stvorena ili se stvaraju, sprečavaju u njihovoj težnji za slepljivanjem ili nagomilavanjem —, i da se pri stvarnom radu motora pod opisanim uslovima, stvorena »guma«, »mulj«, asfaltenska tela» i tome slično, ili su iste u toku stvaranja, sprečavaju naznačenim dejstvom u težnji da se nalepe i u najmanjim količinama na delovima motora, te nemaju mogućnosti da se ugljenišu i time sprečavaju ili otežavaju slobodno opticanje mazivog ulja, odnosno da ometaju korisno i slobodno kretanje motorovih delova.

Naznačeno dejstvo takođe se ističe i stvarnim poboljšanjem, koje se postiže unošenjem malih količina u ulju rastvornih naftenata u goriva za uštrcavanje u peći ili dizel-motore, čiji je rad obično izložen mogućim nepravilnostima, koje proističu usled zagadivanja izlaznih otvora

ili njihovog ojedanja i erozije zbog prisustva u ulju nerastvornih tela u samom uljanom gorivu. U gorivima prepariranim prema ovom pronalasku, izgleda da su delići tih u ulju nerastvornih tela zaštitno obavijeni nekim slojem, može biti usled peptizacije, te je na taj način onemogućeno prisno dodirivanje i trenje između tih čestica i površina provodnih cevi i otvora, kroz koje takvo gorivo mora da prode. Čak i kod goriva, koja su oslobođena od taloga i taloženja, pokrivanje izlaznih otvora sa gumastom masom, naročito kada su oni izloženi visokim temperaturama, kao što je to slučaj kod dizel-motora i njegovih štrcaljki za gorivo, vrlo se osetno umanjuje prisustvom naznačenih jedinjenja, može biti usled činjenice da se gumasta ili smolasta tela, koja bi se konačno ugljenisala pod tim uslovima, prosto sprečavaju da se nagomilaju na zagrejanim površinama. Umesto da se talože, ta se tela održavaju u tako finoj disperziji u tečnom gorivu, da bez zadržavanja neposredno prolaze sa gorivom u komore za sagorevanje. Čak i tako male količine u ulju rastvornih naftenata, kao na primer 0,2% po težini tečnog goriva, daju sasvim merljiva poboljšanja napred naznačene prirode.

Napred je bilo istaknuto efikasno dejstvo malih količina u ulju rastvornih metalnih naftenata, opšte uzevši, na omogućavanju bitno postojanjih uljanih disperzija u ulju nerastvornih čvrstih tela i polučvrstih tela, uz mnogobrojna nuzgredna dejstva, koja prate tu pojavu postojane disperzije, kao što je sprečavanje zagadivanja klipnih prstenova i njihovog zari-

bavanja ili zaglavljivanja pri radu motora sa unutrašnjim sagorevanjem. Iz razloga, koji su za sada u glavnom nepoznati, treba podvući i zapaziti da svi u ulju rastvorni metalni naftenati ne postižu sve razne istaknute ciljeve ovog pronalaska, te su niže dole data mnogobrojna uputstva za stručnjake u ovom poslu, da bi se uspešno ovaj pronalazak mogao primenjivati u cilju da se dobiju sve koristi od njega.

Naftenati alkalnih metala uopšte su nedovoljno rastvorni u ulju da bi se uspešno primenjivao ovaj pronalazak, te usled toga i teže da se za vreme mirovanja u stovarištu, izdvoje iz uljanog rastvora. Šta više, naftenati alkalnih metala rastvorljivi su u vodi, a pored toga su i prvoklasna sredstva za emulziranje ulja, naročito u prisustvu vode, tako da se njihovim prisustvom u ulju stvara prekomerno penušanje ulja u radiličinoj kućici. Prema tome, najradije se upotrebljavaju drugi naftenati metala, a ne alkalnih metala.

Sposobnost omogućivanja permanentne, odnosno, postojane suspenzije ili disperzije namerno dodatih raspršenih čvrstih tela, kao što su grafit, talk, koloidalni metali i metalne soli, zajednička je za sve u ulju rastvorljive metalne naftenate, te se kao voda za njihovo odabiranje može uzeti njihova cena, željeni izgled tretiranog ulja, vrsta i priroda službe, koja se ima obaviti i zadovoljiti, i, u nekim slučajevima, specifičnom osobinom najeđanja ili korozije, nekih od naftenata pod specifičnim uslovima rada u nameravanoj primeni.

U primeni na podmazivanje motora pod otežanim uslovima rada i podmazivanja, kada se želi da se peptizirajućim ili disperzirajućim dejstvom tih sredstava spreči nagomilavanje mulja ili gumastih masa, koje bi konačno otežavale ili sasvim onemogućile korisan rad motora, mora se izbegavati olovo, kalcijum i bakar, odnosno, njihovi naftenati. Da li se ti naznačeni metalni naftenati raspadaju pod radnim uslovima na visokim temperaturama u oksidišućoj atmosferi, ili se ti naznačeni metali elektrolitično talože na metalne površine, za sada nije poznato, ali u svakom slučaju, njihova relativna ne-efikasnost za naznačene ciljeve naročito je zapažena u upoređenju sa dejstvom naftenate aluminijsuma, cinka, magnezijuma, kobalta i kalaja.

Napred je bilo opširno naznačena upotreba jednog aluminijskog naftenate u kome su upotrebljene manje od tri normalno vezujuće težine naftenskih kise-

lina za vezujuću težinu aluminijsuma radi dobijanja naznačene soli. Takva so, ili, verovatno mnogo tačnije, takva mešavina soli, nazvana je »aluminijski mononaftenat«, ili aluminijski »di-naftenat« radi lakše oznake, i u svakom slučaju, može se ispravnije smatrati kao bazisna a ne normalna so. Ove bazisne soli radije se primenjuju nego normalne soli iz razloga što je korozivnost mazivnih ulja koja ih sadrži, koja se ogleda po utrošku i habanju podmazivanih motornih delova a naročito ležišta, mnogo manja nego kod mazivnih ulja, koja sadrže normalne soli, naročito, kada se metal, upotrebljen u vezi sa naftenskim kiselinama, nalazi visoko u elektromotivnoj seriji. Na primer, pri radu motora na visokim temperaturama, stepeni korozivnosti su skoro dva puta veći kod »trinaftenata« aluminijsuma nego kod bilo aluminijskog »mono-naftanata« ili aluminijskog »di-naftenata«, naročito u dejstvu na bakarno-olvorna i kadmijumsrebrna ležišta. Na suprot tome, ležišta od belog metala — Babbitt-a, — skoro nikako ili možda sasvim malo trpe od pomenutog dejstva pod običnim radnim uslovima u motoru.

Metalni naftenati, koji su napred bili opisani, pripremaju se izdvajanjem prirodnih naftenskih kiselina iz sirove naftе ili destilata, koji ih sadrže, obično ispiranjem tih ulja sa razblaženim vodenim rastvorom kaustične sode, pri čemu se stvaraju u vodi rastvorni alkalni naftenati. Rastvori alkalnih naftenata mogu se zatim izdvojiti organskim rastvaračima, da se time otkloni najveći deo inertnog mineralnog ulja koje oni sadrže, posle čega se slobodne naftenske kiseline mogu osloboediti i metalni naftenati pripremiti na poznate načine. Alternativno, u vodi rastvorljiva so nekog težeg metala može se dodati vodenom rastvoru alkalnog naftenata, posle čega se metalni naftenat staloži i izdvoji, zatim se oslobodi od soli rastvornih u vodi i najzad osuši. Ovi su metalni naftenati dovoljno rastvorljivi u oba tipa mazivnih mineralnih ulja, t. j. naftenskog i parafinskog tipa, da mogu poslužiti ciljevima ovog pronalaska bez taloženja u upotrebi ili ležanja na stovarištu čak i pri sasvim niskim temperaturama.

Iako je priroda ovog pronalaska bila opisana u detaljima i mnogobrojni ilustrujući primeri dati za pripremanje i primenu kompozicija prema ovom pronalasku, ima se smatrati da je sve to dato samo kao prikaz, bez ikakve namere da se time u makakvom smislu ovaj pronalazak ograniči. Svakom stručnjaku u ovom poslu biće očevidno da se mnoga

preinačenja i varijacije mogu izvesti kod navedenih primera prilikom stvarne primene pronalaska, čiji je opseg iznet u priloženim zahtevima.

U ovom opisu upotrebljen je izraz »viskositetni indeks« ili »V. I.« u smislu naznačenja stupnja promene viskositeta u odnosu na temperaturu. Navedene oznake izračunate su prema formuli koju su upotrebili Dean i Davis u svome članku publikovanom u listu »Hemisko i Metalurgijsko Inženjerstvo« (Chemical i Metallurgical Engineering), sveska 36, strana 618 godina 1929.

#### Patentni zahtevi:

1) Postupak za proizvodnju tečnih kompozicija mineralnog ulja u kome se u ulju nerastvorni gumasti u ugljenični radni proizvodi peptiziraju i dovode u disperziju u tom mineralnom ulju, naznačen time, što se u mineralnom ulju rastvari izvesna količina u ulju rastvorljive metalne soli naftenskih kiselina.

2. Postupak prema zahtevu 1 naznačen time, što se pomenuti metalni naftenat rastvara u mineralnom ulju u količini, koja je nedovoljna da stvarno promeni viskositet mineralnog ulja, u kome je rastvoren.

3. Postupak prema zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se mineralnom ulju dodaje, pored u njemu rastvorenog metalnog naftenata, još i neko drugo u ulju nerastvorno i jako usitnjeno čvrsto telo, kao grafit, talk, koloidni metali, metalne soli i tome slično.

4. Postupak prema zahtevima od 1 do 3, naznačen time, što se metalni naftenat, koji se dodaje mineralnom ulju, sastoji od neke u ulju rastvorljive bazisne soli petroleumsko-naftenskih kiselina.

5) Postupak prema zahtevima od 1

do 4, naznačen time, što se mineralnom ulju dodaje metalni naftenat iz grupe, koja obuhvata naftenate aluminijuma, cinka, magnezijuma, kobalta i kalaja.

6) Postupak prema zahtevima 1 do 5, naznačen time, što se pomenuti metalni naftenat dodaje petroleumskom mineralnom ulju, koje je bilo rafinirano postupkom za izdvajanje pomoću selektivnih rastvarača.

7) Postupak prema zahtevima od 1 do 6, naznačen time, što se mineralnom ulju dodaje pomenutog metađnog naftenata u količini oko 1,0% po težini tečnog mineralnog ulja.

8) Postupak prema zahtevima od 1 do 7 za održavanje u ulju nerastvornih tela, stvorenih ili koji su u toku stvaranja za vreme rada, u disperziji u mineralnom ulju, naznačen time, što se u tome tečnom mineralnom ulju rastvori neka u ulju rastvorljiva metalna so naftenskih kiselina.

9) Postupak prema zahtevu 1, naznačen time što je dodati metalni naftenat u ulju rastvorljiva basisna aluminijumova so naftenskih kiselina.

10) Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se metalni naftenat, koji se ulju dodaje, sastoji od aluminijum di-naftenata.

11) Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se kao pomenuti metalni naftenat dodaje ulju aluminijski dinafnenat i to u količinama nedovoljnim da stvarno promene viskositet mineralnog ulja u kome se on rastvara.

12) Postupak za peptiziranje i disperziju u ulju nerastvornih gumastih i ugljeničnih naslaga radnih proizvoda naznačen time, što se mineralno ulje, u kome je rastvoren neki metalni naftenat, stavlja u radiličnu kućicu motora sa unutrašnjim sagorevanjem, te da, služeći kao sredstvo za podmazivanje, sprečava slepljivanje i zaribavanje klipnih prstenova.

