

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 10 (2)

IZDAN 1 NOVEMBRA 1938.

PATENTNI SPIS BR. 14362

Standard Oil Development Company, Delaware, U. S. A.

Goriva za motore.

Prijava od 13 avgusta 1937.

Važi od 1 juna 1938.

Naznačeno pravo prvenstva od 15 avgusta 1936 (U. S. A.).

Ovaj se pronalazak odnosi na poboljšanje goriva za motore, a naročito za sprečavanje stvaranje ledenih kristala u motornim gorivima, koja se sastoje od gazolina (benzina) i bitnih količina nekih dopunskih sredstava sa visokim oktanskim brojem, koja su rastvorna u benzinu, ali imaju tendenciju da povećaju toleranciju benzina prema vodi, pri čemu je najradije upotrebljavano primesno sredstvo sa visokim oktanskim brojem u stvari normalno tečni etar, koji se može da meša sa benzinom i koji ključa u opsegu tački ključanja benzina, a obično ima opštu hemijsku formulu ROR' , u kojoj je bar jedan od R ili R' razgranati alifatični ugljovodonički radikal a oba R i R' pripadaju ugljovodoničnim grupama.

Ovaj je pronalazak u stvari poboljšanje već jednog ranije poznatog pronalaska, prema kojem eteri, opšteg tipa koji je gore opisan, imaju visoki oktanski broj i jako su prijemljivi olovu (t.j. mogu se još dalje poboljšavati u pogledu oktanskog broja dodavanjem tetraetil olova, te se kao takvi mogu uopšte vrlo zgodno upotrebiti kao primesa motornim gorivima radi povećanja njihovog oktanskog broja. To se naročito može zapaziti baš s obzirom na činjenicu da je običan etar izraziti prouzrokovatelj eksplozija, t.j. detonacija odnosno, smanjuje oktanski broj motornog goriva kome se dodaje.

Međutim, i pored činjenica da su primele motornih goriva, koje sadrže te razgranate etre, na primer, izopropil etar, veoma poželjne, naročito kada se želi da se

dobije motorno gorivo, čiji je oktanski broj iznad 80 pa čak i iznad 100, kada se takvo grivo upotrebljava pod krajnje niskim uslovima temperature, kao što se na njih nailazi na vrlo velikim visinama do kojih dostižu aeroplanski motori, postoji izrazita težnja vode, koja se nalazi u gorivu i pored najveće pažnje makar i u najmanjim količinama, da se smrzava i da stvara male ledene kristale, koji mogu da prouzrokuju kvarove u motoru usled zapušavanja karburatora ili napojnih cevovoda za benzin. Ove se nezgode razume se mogu lako otkloniti kod višemotornih aeroplana privremenim zaustavljanjem motora, da bi se istopili ledeni kristali, dok se za to vreme upotrebljavaju preostali ispravni motori, ali se to ne može izvoditi pod svakim okolnostima i uvek, i u svakom slučaju, takav rad je praćen sa povećanim rizikom, jer se ostali motori preopterećuju, te nije poželjno da se time prekida normalan rad aeroplana.

Posle vrlo opsežnih ispitivanja i eksperimentisanja, bilo je nađeno da se ta teškoća može otkloniti dodavanjem motornom gorivu vrlo malih količina alkohola, koji se prvenstveno u vodi rastvaraju ili dodavanjem makojih drugih sredstava, koja deluju protiv smrzavanja vode.

Već je ranije bilo predlagano da se dodaje od 2 do 15% (računajući na zapreminu upotrebljenog goriva) nekog protivsmrznjavajućeg sredstva, koje je rastvorno u vodi, gorivu koje je već izmešano sa vazduhom i to u usisnom sistemu motora sa unutrašnjim sagorevanjem, da bi

se sprečilo stvaranje leda u njemu usled smrzavanja vlage, sadržane u usisanom vazduhu, koje se dešavalo bar delimično usled snižene temperature isparavanjem goriva. Takvo dodavanje tih sredstava u naznačenim količinama, koje su ipak vrlo znatne, skoro je nemoguće izvesti jednostavnim mešanjem u tečno gorivo, i to usled velike težnje za odvajanjem hidriranih jedinjenja iz benzina, koje se odvajanje javlja u tako velikim iznosima, da bi se javile ozbiljne smetnje ispravnom radu motora.

Prema ovom pronalasku, količina protiv-smrzavajućih sredstava, koja se ima dodati, između približnih granica od 0,001% do približno 2%. Uopšte, oko 0,01 do 1,0% već je sasvim dovoljno, te je najpoželjnije da se upotrebi iznos između 0,1 do 0,5%.

Problem, sa kojim se bavi ovaj pronalazak, to jest, sprečavanje stvaranja ledenih kristala u gorivu za benzinske motore, koji sadrže prilične količine razgranatih etara, kao što su izopropil etar, pri krajnje niskim temperaturama, sasvim je drugačiji od sprečavanja stvaranja ledenih kristala u usisanom sistemu za vazduh, i razlikuje se poglavito od njega time, što razgranati etar ima izraziti uticaj na toleranciju samog benzina prema vodi, kao što će to biti detaljnije izneto malo dalje. Voda, sa kojom se ovaj pronalazak bavi, stvarno je rastvorena u gorivu, a ne vlaga, koja se unosi usisanim vlažnim vazduhom.

Rasmatrajući fizičke osobine benzina za avione, pojava tolerancije prema vodi javlja se kao jedna od najznačajnijih, t.j. od najveće važnosti. Postojeći tehnički uslovi u pogledu tolerancije prema vodi za avionska goriva propisuju, da kada se 80 delova goriva izmučka sa 20 delova vode, na sobnoj temperaturi, povećanje u zapremini vodenog sloja ne sme preći 2 dela. Ovaj je uslov neposredno protivan upotrebi alkoholnih primesa, iz kojih se alkohol vrlo lako zdvaja dodavanjem vode. Izopropil etar vrlo je slabo rastvoran u vodi, te gore propisana proba prema toleranciji vode obično ne stvara merljivo povećanje vodenog sloja, čak i kada se upotrebe koncentracije od 40% primesa u avionskom benzinu.

Mala rastvorljivost izopropila etra u vodi prikazana je mnogo tačnijom analizom nego što je pokazuje gore propi-

sana približna proba. 503 delova 40% primese izopropil etra u avionskom benzinu bilo je izmučkano sa 497 delova vode, sve dok nije postignuta ravnoteža. Krajnje povlačenje gazolinskog (benzinskog) sloja iznosilo je 2,63 delova ili 0,52%. Sadržaj vode u benzinskom sloju bio je tada utvrđen (na način koji će docnije biti opisan) na 0,09%. Pošto nije utvrđena nikakva promena u opštoj zapremini (t.j. 100 delova) benzina i vode, to se uzima da je ukupna rastvorljivost izopropil etra u vodi iznosila 0,61% računajući na osnovi prvobitne primese ili 1,5% samoga izopropil etra.

Gornji rezultati pokazuju veličinu gubitka goriva, koji bi se mogao eventualno pretrpeti, kada bi se benzinska mešavina sa izopropil etrom ostavila da stoji iznad vode za vrlo dugo vreme. Ta se mogućnost javlja ponekad u praksi i može imati izvesno značenje s obzirom na praktičnu upotrebu, na primer, kod aviacije Sjedinjenih Američkih Država, koje upotrebljavaju napojne sisteme sa vodenim potiskom u svojim velikim skupljajućim rezervoarima.

Pored toga, još i drugi značaj problema tolerancije prema vodi ponekad dolazi do izražaja, a to je težnja da avionski benzin rastvara vodu, koja bi se docnije mogla staložiti na njega, naročito pri temperaturama smrzavanja, i to u obliku leda u napojnim vodovima aeroplana u letu.

Pri tome, najznačajnija činjenica nije količina vode, koja je rastvorena u benzinu na makoidi datoj temperaturi, već količina vode, koja se izdvaja iz rastvora kao led na makoidi datoj temperaturi ispod tačke smrzavanja vode. Prema tome, upoređujući toleranciju prema vodi izopropil etra sa drugim vrstama mešavina avionskog goriva primenjuje se dva različita načina za probu i određivanje. Kod tih proba, utvrđuje se ukupan sadržaj vode u gorivu, kada se zasiti vodom na 25°C i na 0°. U tim probama dodaje se kalcijum hidrid vodom zasićenim gorivima, pa je razvijeni vodonik, nastao reakcijom sa sadržanom vodom, bio meren vrlo tačno u gasnim biretama, pa je zatim proračunavan u odnosu na ekvivalent u mili-litara vode na 100 mili-litara goriva. Vodeni sadržaj u oba ta goriva bio je sledeći:

Gorivo:	Ml vode (100 ml goriva zasićenog na 25° C.	Ml vode (100 ml goriva zasićenog na 0° C.
A 100% propisni avionski benzin	0,007	0,006
B Avionski benzin sa 40% primese izopropil etra	0,085	0,062

Analiza naznačene dve vrste goriva

	A Tipični avionski benzin.	B Novo gorivo sa oktan- skim brojem 100 (40% izopropil etara u avionskom benzinu)
Oktanski broj (po vojnom načinu) . . .	74 (ASTM)	100
Mililitra tetraetil olova na U. S. galon, (3,785 litara)	0	3
Proba korozije na bakarnom tanjiru . .	prolazi	prolazi
Gumasti talog, posle veštačkog ubrzanog starenja, mgr/100 ml.	2,0	9,8
Procenat sumpora	0,026	0,02

Destilaiciona proba:

Procenat kondenzata na 65,5° C	9,0	8,5
„ kondenzata na 70° C	19,0	22,0
„ isparenog na 75° C	32,0	47,5
„ kondenzovanog na 75° C	—	—
„ isparenog na 100° C	83,5	90,0
„ kondenzovanog na 100° C	82,5	—
„ isparenog na 135° C	—	99,0
„ kondenzovanog na 135° C	98,0	—
„ isparenog na 150° C	—	—
Zbir tačaka za 10 i 50% isparenja u °C .	165	159,5
Procenat ostatka	1,0	1,0
Reid-ov pritisak pare, kg/cm²	0,442	0,420
Tačka mržnjenja °C	ispod — 60°C	ispod — 100°C

Toleranca prema vodi:

(Promena u zapremni vodenog sloja od 20 ml., posle mućkanja sa 80 ml. benzina, na 23,9° C.,) u mililitrima	0	0
Proizvod najveće kalorične vrednosti sa- gorevanja (Kal/kg) i specifične težine .	7920	7870
Specifična težina po A.P.I.	70,0	64
Najveća kalorična vrednost sagorevanja u kal/kg	11.550	10.148
Najniža kalorična vrednost sagorevanja u kal/kg	10.769	9.895
Najniža kalorčna vrednost sagorevanja više latentna toplota isparavanja: u kal/kg.,	10.846	9.966
u kal/lit.,	7.612	7.235
Procenat gubitka u kaloričnoj vrednosti prema propisnom avionskom benzinu: po kilogramu,	0	8,1
po litru,	0	5,0

U drugom nizu proba, u kome je me-
reno stvarno izdvajanje vode, bilo je po-
kazano da iako mešavina sa izopropil ete-
rom rastvaruje više vode na 25° C., one
isto tako izdržavaju više vode u rastvoru
na temperaturama daleko ispod nule, dok
do — 28,8° C. Prema tome, težnja ka iz-
dvajanju vode nije tako velika, kao što bi
to izgledalo prema sadržaju vode na 25° C.

U drugoj seriji proba izdvajanja leda
na —28,8° C., bilo je utvrđeno neposred-
nim putem. Avionska goriva bila su zasi-
ćena vodom na 21° C., pa su zatim pumpa-
ma kroz prethodni hladnjak na 0° C., pa
zatim kroz skupljač leda na —28,8° C. Na
kraju svake probe, skupljač leda je bio is-
kopčan i njegov sadržaj vode destilovan
zajedno sa vazduhom kroz jednu mereću

cev za sušenje. Tako je težina vode bila dobijena neposredno. Rezultati sa istim gorivima, kao što su napred bila upotrebljavana, bili su sledeći:

Ml. vode izdvojeno na	
—28,8°/100 ml. goriva	
zasićenog na 25°C.	
100% propisni avionski benzin	0,0005
Avionski benzin sa 40% izopropil etera (dve probe),	0,0050 i 0,0060

Gornji rezultati pokazuju da je mešavina sa izopropil etrom staložila oko 10 puta veću količinu leda nego propisani avionski benzin. Praktična važnost te činjenice jeste, da iako je stvarna količina mala, ti ledeni kristali teže da zapuše vrlo male otvore u karburatoru motora sa unutrašnjim sagorevanjem, i time prouzrokuju nepravilan rad pa i potpuno zaustavljanje motora.

Međutim, kada se, prema ovom pronalasku, doda izvesna mala količina metanola u motorno gorivo, taj će dodatak sprečiti svako smrzavanje čak i vrlo malih količina vode, koje se izdvoje na niskim temperaturama. Na primer, u dve probe na —23,3°C., sa mešavinama avionskog benzina, koje su sadržavale 40% izopropil etera, od kojih je jedan uzorak sadržao 5,0% metanola, dok u drugom nije bilo ni malo metanola, nađeno je da mada je zapazena ista količina izdvajanja vode u oba slučaja (0,005%), izdvajanje u obliku leda bilo je prisutno kod mešavine bez metanola, dok je ovo izdvajanje bilo u tečnom stanju kod mešavine, koja je sadržala metanola. Vodeni sloj koji se je izdvajao iz benzina u obliku kristala, stvrdnjavao se je već na —3,9°C.; snižavanje tačke smrzavanja te vode (inače 0°C.) u ovm slučajju dolazi otuda, što je u njoj bilo prisutno tragova izopropil etera i benzina. U uzorku koji je sadržavao metanola, mala količina tečnosti, koja se izdvojila na —12,2°C., i koja je nađena da sadrži oko 40% metanola, imala je tačku smrzavanja od —45,5°C. Slični rezultati postignuti su i sa koncentracijom metanola od samo 0,5%.

Prema tome, iz gornjega izlazi da iako postoji težnja kod izopropil etera da upija nešto vode, pod izvesnim okolnostima ta činjenica mora da privuče izvesnu pažnju, ipak primenom ovog pronalaska sprečava se da njegova upotreba postane nezgodna u avionskim gorivima, pošto male količine vode ili vodenih tečnosti, koje se izdvajaju, neće stvarati nikakve

zapažljive teškoće u motorima, samo ako se ta voda održava u tečnom stanju i ne bude se dozvolilo da se ona smrzne i da stvori čvrste kristale. Tačan iznos metanola ili drugih protiv-smrznjavajućih tečnosti koji se ima dodati gorivu, zavisi od izvesnog broja činjenica, kao što su vrsta i količina prisutnog etera u gorivu, relativna pretvorljivost etera u benzinu a takode i metanola u mešavini etera i benzina, a i od male količine izdvojene vode (a koja sadrži izvesne male količine rastvorenog etera, kao što se to vidi iz tačke smrzavanja od —3,9°C., te izdvojene vode), a takode zavisi i od stepena niske temperature protivu, koje se gorivo ima zaštititi.

Mada je u gornjim primerima prikazana upotreba samo metanola, mogu se upotrebljavati i druge anti-smrznjavajuće organske tečnosti male molekularne težine, na primer, etanol, propanol, izopropanol, ili, u nekim slučajevima, čak i tercijalni butanol, a takode i ketoni, na primer, acetoni ili metil etil ketoni, ili polihidroksil-jedinjenja, kao što je etilen-glikol. Među drugim anti-smrznjavajućim sredstvima, koja se mogu, ali vrlo nerado, upotrebiti pominjemo dimetil-etar, etil etar i aldehide, na pr. formaldehid i acetaldehid. Ove tečnosti su klasificirane kao »nerado upotrebljive« zato, što su one ili suviše isparljive, kao dimetil etar ili formaldehid, ili što izazivaju detonacije, kao što su dimetil etar, i formaldehid.

Umesto, ili pored izopropil etera, mogu se upotrebiti i drugi razgranati eteri, kao primese za postizanje visokog oktanskog broja benzinskog goriva. Na primer, možemo pomenuti tercijalni butil etar, metil tercijalni butil etar, metil tercijalni amil etar, etil tercijalni butil etar, izopropil tercijalni butil etar, ditercijalni butil etar i fenil-metil etar.

Mogu se upotrebljavati i drugi etri, čija je opšta hemijska formula ROR', i koji ključaju iznad 100°C., kod kojih su ili jedan ili oba R i R' razgranati ugljovodonični radikali bilo jednaki ili nejednaki. Kao primer takvih jedinjenja možemo napomenuti tercijalni amil-etil etar, tercijalni butil sekundarni butil izobutil etar, i disekundarni butil etar.

Druge vrste etera, koje se mogu upotrebljavati jesu one, koje imaju opštu hemisku formulu ROR', i kod kojih je R neka tercijalna alkil-grupa, najradije tercijalni butil, dok je R' neka izopropil grupa. Primeri za tu vrstu etera jesu tercijalni butil izopropil etar i tercijalni amil izopropil etar.

Još jedna klasa etera, koja se može u-

potrebljavati jeste ona, čija je opšta hemiska formula ROR', ali kod koje je R neka razgranata alifatična ugljovodonična grupa, dok je R' neka etil grupa. Primeri za ovu vrstu etera jesu tercijalni butil etil etar i tercijalni amil etil etar.

Takođe, iako je utvrđeno da se ovaj pronalazak naročito lako primenjuje na motorna goriva, koja se sastoje od znatnih količina primesa razgranatih etera u benzinu, on se može opsežno primenjivati i na mešavine motornih goriva koje sadrže benzina i bitnih količina primesa za podizanje oktanskog broja, koje su normalno dovoljno rastvorljive u benzinu i dovoljno nerastvorljive u vodi da produ kroz probu tolerancije prema vodi propisanu za avionska goriva, ali koje primese imaju dovoljno privlačljivost za vodu, da u koncentraciji od 40% čine da motorno gorivo rastvara više od približno pet puta više vode nego čist benzin, to jest, benzin bez tih primesa. Primeri za te primese za podizanje oktanskog broja obuhvataju alkohole veće molekularne težine, ketone amine itd., na primer, tercijalni amil alkohol, metil propil keton, di-izopropil keton, anilin, toluidin, itd., itd.

Motorna goriva pripremljena prema gore opisanom postupku, mogu takođe sadržavati i metalo-organske anti-detona-torske primese vrste tetraetil olova, otklanjače gumastih taloga, kao trikrezol, alfa-naftanol ili benzil para — amino fenol, a takođe i stabilizatore protiv uticaja svetlosti, boje ni druge poznate primese, ali sve to samo ako one nemaju škodljivo dejstvo na koristi i primenu ovog pronalaska.

Ovaj se pronalazak ne može ograničiti samo na date specifične primere niti ni-nakakve teorije iznete u pogledu rada i dejstva ovog pronalaska, već se u priloženim zahtevima iznosi i zahteva svaka novost koja proizilazi iz primene ovog pronalaska u najpotpunijem i najširem opsegu, kako ga dozvoljava dosadanje stanje u odnosnim industrijama.

Patentni zahtevi:

1. Motorno gorivo, koje se sastoji od mešavine ugljovodonika, koji ključaju u opsegu benzina i sadrži znatnu količinu neke tečnosti visokog oktanskog broja, koja je dovoljno rastvorljiva u ugljovodoničnoj tečnosti i dovoljno nerastvorna u vodi da njena mešavina sa ugljovodnikom prolazi kroz propisanu probu za toleranciju prema vodi avionskih goriva, i koja zahteva da kada se 80 mililitara goriva izmučka sa 20 mililitara vode na sob-

noj temperaturi, povećanje zapremine vo-denog sloja ne sme preći 2 mililitra, ali koja tečnost za povećanje oktanskog broja ima dovoljno privlačljivosti prema vodi, da njeno dodavanje od 40% u ugljovodoničnu tečnost prouzrokuje više nego pet puta veće rastvaranje vode, kada se zasi-ti njome, nego samo ugljovodonična tečnost bez te primese, naznačeno time, što se takvom mešovitom gorivu dodaje iz-vesna mala količina organske isparljive anti-smrznjavajuće tečnosti male molekularne težine, koja je količina dovoljna da spreči sčvršćavanje makakve vodene tečnosti, koja se može izdvojiti iz toga goriva, kada se rashladi do vrlo niskih radnih temperatura, pri čemu je ta protiv-smrznjavajuća tečnost dovoljno rastvorljiva u vodi da omogućujući veliko sniženje tačke smrznjavanja vode, ali je u isto vreme i dovoljno rastvorljiva u ugljovodoničnoj tečnosti, da će njena koncentracija u ugljovodoničnoj tečnosti biti najmanje isto tako velika, kolika je i koncentracija vode.

2. Motorno gorivo koje se sastoji od mešavine ugljovodonika koji ključaju u opsegu benzina i koje sadrži bitnu količinu normalno tečnog etra rastvorljivog u benzinu i koji ključa u opsegu ključanja benzina, a čija je opšta hemijska formula ROR' i kod kojeg je bar jedan od R i R' neki razgranati alifatični ugljovodonični radikal, a pri tome su i R i R' ugljovodonične grupe, naznačeno time, što mu je dodata mala količina u vodi rastvorljive organske protiv-smrznjavajuće tečnosti male molekularne težine.

3. Proizvod prema zahtevu 2, naznačen time, što je pomenuta protiv-smrznjavajuća tečnost neki alkohol sa manje od 5 ugljenikovih atoma.

4. Proizvod prema zahtevu 2, naznačen time, što je pomenuta protiv-smrznjavajuća tečnost metanol.

5. Proizvod prema zahtevu 2, naznačen time, što se protiv-smrznjavajuća tečnost dodaje u količini između približnih granica od 0,001 do 1,0%.

6. Proizvod prema zahtevu 2, naznačen time, što mu se dodaje približno oko 0,5% metanola.

7. Motorno gorivo koje sadrži najveću proporciju gazolina (benzina) i manju, ali ipak bitnu proporciju izopropil etera, naznačeno time, što mu se dodaje oko 0,5% metanola.

8. Postupak za sprečavanje stvaranja ledenih kristala u motornom gorivu i njegovim mešavinama, koji se sastoji bitno od ugljovodonika koji ključaju u opsegu ključanja benzina, i bitnu količinu izopropil etera ili druge kakve tečnosti za visoki

oktanski broj iz napred opisanih vrsta, naznačen time, što se takvoj mešavini dodaje mala količina isparljive organske protiv-smrznjavajuće tečnosti male molekularne težine i to u dovoljnoj količini da se spreči stvrdnjavanje makoje vodene tečnosti, koja bi se mogla izdvojiti iz toga goriva, kada se rashladi do vrlo niskih

radnih temperatura, pri čemu je ta protiv-smrznjavajuća tečnost dovoljno rastvorljiva u vodi, da omogućući znatno sniženje tačke smrznjavanja vode, ali je u isto vreme dovoljno rastvorljiva i u ugljovodoničnoj tečnosti, tako da će njena koncentracija u benzinu biti najmanje isto tako velika kao koncentracija vode.