

**EXAMEN PENTRU CONSILIERI ÎN PROPRIETATE
INDUSTRIALĂ**

Obiectul : **Brevete de invenție**

Sesiunea - februarie 2007-

Proba practică II

Domeniul tehnic de specialitate: **CHIMIE**

Redactarea unui răspuns la o notificare transmisă de O.S.I.M.

Sunteți, în conformitate cu art. 41 din Legea nr. 64/1991, privind brevetele de invenție, republicată, reprezentantul autorizat în fața OSIM, al unui solicitant care a înregistrat la OSIM o cerere de brevet de invenție nr. 2004-00218 (fictiv), în vederea obținerii protecției prin brevet de invenție pentru un aditiv pentru combaterea depunerilor și coroziunii în cuptoarele de încălzire sau generatoarele de abur și pentru un procedeu de obținere a acestuia.

Aveți la dispoziție următoarele:

1. Notificarea OSIM conținând rezultatele examinării în fond a invenției revendicate din cererea de brevet privind îndeplinirea condiții de brevetabilitate realizată pe baza analizei comparative cu materialele documentare relevante selectate din stadiul tehnicii (**anexa I**);
2. O copie a descrierii invenției și revendicărilor așa cum au fost depuse la OSIM de către solicitant (**anexa II**);
3. Documentele relevante selectate din stadiul tehnicii, consemnate în notificare, față de care s-a efectuat analiza comparativă.

Vi se cere:

Să redactați răspunsul la notificare (**anexa I**), exprimând punctul dvs. de vedere față de observațiile din notificare, prin argumentație tehnică bazată pe descrierea invenției și revendicări, în ansamblul lor, care să justifice îndeplinirea condiției de activitate inventivă

stipulată de art.10 din Legea 64 /1991 privind brevetele de invenție, republicată și de regula 37 B din Regulamentul de aplicare, aprobat prin H.G. nr. 499 din 22 mai 2003.

Menționăm că, notificarea are ca obiect doar analiza revendicării 1, din punct de vedere al îndeplinirii condițiilor de noutate și activitate inventivă.

b) Să reformulați, dacă este cazul, revendicarea 1 inițială, având în vedere observațiile rezultate din examinarea de fond consemnate în notificarea OSIM (**anexa I**).

Către,
Solicitantul CBI

Notificare

Referitor la cererea de brevet nr.2004-00218 din 30.03.2004 (fictiv) cu titlul "Aditiv pentru combaterea depunerilor și coroziunii în cuptoarele de încălzire sau generatoarele de abur și procedeu de obținere a acestuia"

Vă aducem la cunoștință că, în urma examinării cererii de brevet de invenție rezultă că, se solicită protecție prin brevet pentru:

- un aditiv constituit dintr-o soluție apoasă care conține ioni K^+ , proveniți din KNO_3 , ioni NO_3^- proveniți din KNO_3 și NH_4NO_3 , ioni de NH_4^+ proveniți din NH_4NO_3 și din NH_4OH și ioni Cr^{6+} proveniți din $(NH_4)_2Cr_2O_7$ și 5...35% monoetilenglicol, rezultând cu un pH mai mare de 8 și temperatura de congelare cuprinsă, între -5 și $-20^\circ C$ - revendicarea independentă 1 de produs și,

- un procedeu de obținere a aditivului din revendicarea 1 - revendicarea independentă 2 de procedeu.

Analiza comparativă a invenției din revendicarea 1 a avut la bază următoarele documente relevante selectate din stadiul tehnicii în temă:

-RO108464, notat în prezenta notificare cu **D1**; acesta se consideră documentul cel mai apropiat de invenția din revendicarea 1

-D.D. Nenițescu "Tratat de chimie organică, Editura Tehnică 1956, notat în prezenta notificare cu **D2**;

D1 se referă la o compoziție pentru activarea arderii, reducerea depunerilor și coroziunii în instalații și cazane, ce conține un amestec activ cuprinzând peroxid de hidrogen până la 20%, peroxid de bariu sau hidroxid de bariu până la 2% în greutate, agenți

tensioactivi anionici sau ionici până la 12% și inhibitori de coroziune selectați dintre permanganat de potasiu 6,5%...16% sau cromat de potasiu 12,5...16%, bicromat de potasiu 6,5...16%, azotat de amoniu 20...40%, azotați ai metalelor alcalino-pământoase 25...35%, amestecul activ fiind dizolvat în apă în concentrație de 45...55 %, procentele fiind exprimate în greutate.

Din documentul D2, pag. 351-352 rezultă faptul că, punctele de topire ale alcoolilor inferiori sunt foarte scăzute, astfel că, punctul de topire al alcoolului etilic (etanol) este de -114° C. La pg. 365 se consemnează faptul că, glicolul (monoetilenglicolul) se folosește ca adaos în apa radiatoarelor de automobil pentru a-i coborî temperatura de îngheț.

În urma examinării CBI și a analizei comparative, bazată pe materialele relevante din stadiul tehnicii în temă, apreciem că, invenția din revendicarea independentă 1 prezintă ca element de noutate, asocierea dintre soluția cuprinzând ioni de potasiu, ioni de amoniu, ioni ai acidului azotic și ioni de crom cu monoetilenglicolul, pentru obținerea unui aditiv cu stabilitate ridicată în condiții de temperatură scăzută. În consecință considerăm că, invenția din revendicarea 1 îndeplinește condiția de noutate stipulată în art. 8 din Legea 64/1991, republicată.

Analizând soluția de rezolvare a problemei tehnice (obținerea unui aditiv de reducere a depunerilor și coroziunii în instalații, având stabilitate la transport și stocare în condiții de temperatură scăzută), conform invenției și comparativ cu cele două materiale relevante din stadiul tehnicii, apreciem că asocierea într-o compoziție de aditivare pentru reducerea depunerilor și coroziunii, a unei soluții care conține ioni de potasiu, amoniu, ioni ai acidului azotic și ioni de crom, cunoscută din brevetul de invenție RO 108464 cu monoetilenglicolul, cunoscut din stadiul tehnicii, ca având proprietatea de a reduce temperatura de îngheț a lichidelor de răcire, conduce în mod evident pentru o persoană de specialitate în domeniu la rezolvarea problemei tehnice și anume la obținerea unui aditiv de reducere a depunerilor și coroziunii în instalații, având stabilitate la transport și stocare în condiții de temperatură scăzută. În consecință, comparativ cu documentele relevante selectate din stadiul tehnicii în temă apreciem că, invenția revendicată în revendicarea independentă 1, reprezintă o combinație de caracteristici care rezultă în mod evident din stadiul tehnicii în temă, fără să conducă la un efect tehnic neașteptat (regula 37B (9)).

În concluzie, considerăm că, invenția din revendicarea 1, nu îndeplinește condiția activității inventive, prevăzută la art.10 din Legea 64/1991, republicată, întrucât invenția rezultă în mod evident din stadiul tehnicii în temă, pentru o persoană de specialitate în domeniu. În consecință revendicarea 1 de produs nu poate fi admisă.

Așteptăm, în termen de 60 de zile de la data prezentei, să vă exprimați punctul dvs.

de vedere față de considerațiile de mai sus, prin argumentație tehnică, bazată pe descrierea invenției și revendicări, în ansamblul lor, care să susțină îndeplinirea condiției de activitate inventivă. În caz contrar cererea de brevet de invenție va fi soluționată pe baza documentelor existente la dosar și a observațiilor din prezenta notificare.

Examinator,

.....

P2

Anexa II

Invenția se referă la un aditiv, pentru combaterea depunerilor și efectului de coroziune în cuptoarele de încălzire sau în generatoarele de abur prin tratarea gazelor de ardere și la un procedeu de obținere a acestuia. Acest aditiv este utilizat pentru tratarea gazelor de ardere prin injecție în camera de combustie sau în combustibil înainte de intrare în arzător.

La producerea căldurii în scopuri tehnologice se ard combustibili gazoși, lichizi sau solizi care conțin diverși compuși responsabili de coroziunile de joasă și înaltă temperatură, de formarea depunerilor și de poluarea mediului înconjurător.

Procesele de ardere a combustibililor în focarele cazanelor cu excese reduse de aer se desfășoară în condiții dificile, ceea ce conduce la formarea de depuneri pe suprafețele de schimb de căldură, constituite din amestecuri nense și alte produse de ardere, aceasta conducând la scăderea în timp a sarcinii și a randamentului cazanului. Îndepărtarea depunerilor formate pe suprafețele de schimb de căldură ale cazanelor necesită instalații de curățire (suflare, spălare), precum și oprirea periodică a cazanelor pentru curățirea mecanică ceea ce conduce la cheltuieli mari de întreținere și reparații.

Utilizarea aditivilor este una din metodele agreate pentru combaterea fenomenelor de coroziune și de formare a depunerilor. În practica industrială se cunoaște o mare varietate de aditivi, atât lichizi, cât și solizi constând din amestecul unor substanțe chimice active și/sau aditive.

Se cunoaște din brevetul **RO 108464** o compoziție pentru activarea arderii și reducerea pe cale chimică a depunerilor de pe suprafețele de schimb de căldură în timpul funcționării cazanului. Compoziția este sub formă apoasă și este formată din compuși peroxidanți aleși dintre peroxidul de hidrogen și peroxidul de bariu, agenți tensioactivi și agenți inhibitori de coroziune de tipul permanganatului de potasiu, cromat și bicromat de potasiu, azotat de amoniu și azotații metalelor alcalino-pământoase. Aceste soluții apoase cu rol de activare a arderii și de reducere a depunerilor sunt barbotate în recipiente separate cu fracțiuni foarte reduse din gazul de ardere, ceea ce conduce la o eficiență scăzută în cazul cazanelor mari și la o decalibrare a orificiilor de pulverizare a combustibililor, deoarece condiționarea fracțiunilor de gaz de ardere se realizează înainte de intrarea acestuia în arzătoare. Un alt dezavantaj important al acestor compoziții este că nu prezintă stabilitate în cazul stocării și transportului la temperaturi joase, respectiv de până la -20°C . Acești aditivi se obțin prin procedee laborioase de preparare *in situ* a dispersiilor coloidale și cu utilaje mari consumatoare de energie, de tipul amestecătoarelor și dozatoarelor.

Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția de față, este de obținere a unui aditiv cu stabilitate mărită la transport și stocare în condiții de temperaturi scăzute (până la -20°C), care să permită tratarea gazelor de ardere direct în camera de combustie și reducerea coroziunii și depunerilor în cuptoarele de încălzire sau în generatoarele de abur prin accelerarea procesului de ardere a carbonului.

Aditivul, conform invenției de față, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că, este constituit dintr-o soluție apoasă care conține 25...40 g/l ioni K^+ , proveniți din KNO_3 , 60...80g/l ioni NO_3^- proveniți din KNO_3 și NH_4NO_3 , 5...11 g/l ioni de NH_4^+ proveniți din $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NH_4NO_3 și din NH_4OH , 30... 50mg/l ioni de Cr^{6+} proveniți din $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ și 5...35% monoetilenglicol, având un pH mai mare de 8 și temperatura de congelare cuprinsă între -5 și -20°C .

Procedeeul de obținere a aditivului, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că, se prepară o soluție de azotat de potasiu prin amestecarea a 4...10 părți KNO_3 cu 30...100 părți apă demineralizată și o soluție de NH_4NO_3 obținută prin amestecarea a 1...4 părți NH_4NO_3 cu 5...25 părți apă demineralizată, se filtrează apoi cele două soluții care se amestecă în proporție de 35...110 părți soluție filtrată de KNO_3 cu 5...30 părți soluție filtrată de NH_4NO_3 , se adaugă 5...35 părți monoetilenglicol, se aditivează amestecul obținut cu 0,6 până la 1,5 părți soluție apoasă 1% $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, se omogenizează soluția obținută prin agitare mecanică, iar cu soluție amoniacală de concentrație 25% se aduce pH-ul soluției finale la valori mai mari sau egale cu 8, părțile fiind exprimate în greutate.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- stabilitate la transport și stocare în condiții de temperatură scăzută
- facilitează procesul de ardere printr-o ionizare avansată a gazelor datorată prezenței ionilor de Cr^{6+} în concentrație optimă și proveniți din $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,
- elimină pericolul decalibrării arzătoarelor prin injectarea directă a aditivului în camera de combustie
- reduce considerabil efectul de poluare a mediului, datorat emanațiilor de gaze arse, prin scăderea temperaturii în camera de ardere, fenomen datorat prezenței ionului K^+ în concentrația menționată.
- aditivul se obține printr-un procedeu de preparare simplu și eficient, ce nu necesită utilaje complexe și numeroase.

Invenția își propune realizarea unei compoziții de aditivare a gazelor de ardere care să prezinte stabilitate în condiții de stocare și transport la temperaturi scăzute de până la -20°C și care să reducă efectul coroziunii și depunerile în cuptoarele de încălzire sau în generatoarele de abur prin accelerarea procesului de ardere a carbonului, reducând astfel și efectul poluant al emisiilor de gaze arse.

Urmărind obținerea unui aditiv care să poată fi utilizat în orice condiții de temperatură a mediului ambiant s-a constatat că, într-o compoziție de electroliti cu rol de aditivare a gazelor de ardere, monoetilenglicolul își păstrează proprietatea de a coborî temperatura de congelare a

soluției, concomitent cu garantarea unor proprietăți noi ale aditivului care conduc la creșterea eficienței acestuia în acțiunea de combatere a depunerilor și coroziunilor în cuptoarele de încălzire sau în cuptoarele de abur. În urma studiilor efectuate privind evaluarea eficienței utilizării unor combustibili aditivați cu monoetilenglicol a rezultat faptul că are loc o intensificare a procesului de ardere a carbonului existent în gazele de ardere prin generarea de radicali liberi, fenomen care conduce la creșterea eficienței în prevenirea formării depunerilor carbunoase de pe suprafețele de schimb de căldură.

Aditivul, conform invenției face parte din clasa aditivilor ce cuprind în compoziție ioni de K^+ , NO_3^- , NH_4^+ și Cr^{6+} și este obținut folosind drept materii prime : azotat de potasiu, azotat de amoniu, bicromat de amoniu, alcool etilic sau monoetilenglicol și apă în diferite proporții.

Pentru a se realiza o ionizare avansată a gazelor care să faciliteze procesul de ardere și pentru a evita totodată pericolul poluării cu metale grele, s-a urmărit introducerea în amestec a unei cantități reduse de Cr^{6+} , dar care prin proveniența sa, respectiv din bicromatul de amoniu să contribuie la reducerea depunerilor prin intensificarea procesului de ardere.

Produsul final ce cuprinde în compoziție ioni de K^+ , NO_3^- , NH_4^+ și Cr^{6+} este o soluție apoasă cu pH mai mare de 8 și o temperatură de congelare cuprinsă în intervalul -5 până la $-20^\circ C$ ce conține ioni de K^+ proveniți din KNO_3 , ioni de NO_3^- proveniți din KNO_3 și NH_4NO_3 , ioni NH_4^+ proveniți din $(NH_4)_2Cr_2O_7$, NH_4NO_3 și din NH_4OH , ioni Cr^{6+} proveniți din $(NH_4)_2Cr_2O_7$ și alcool etilic sau monoetilenglicol.

În continuare sunt prezentate 4 exemple concrete de obținere a aditivului.

Exemplul 1. Într-un vas cilindric de sticlă cu volum de 800 cm^3 se introduc 4,1 părți azotat de potasiu și 48 părți apă demineralizată, la temperatura camerei și se omogenizează cu ajutorul unui agitator magnetic până la completa dizolvare a azotatului. Într-un vas asemănător se introduc 5 părți apă demineralizată și 1,7 părți azotat de amoniu și se omogenizează mecanic cu ajutorul unui agitator magnetic până când întreaga cantitate de azotat de amoniu se dizolvă. Cele două soluții astfel obținute se filtrează separat și apoi se amestecă în proporție de 52 părți soluție de azotat de potasiu la 7 părți soluție de azotat de amoniu, omogenizându-se mecanic, timp de 30 min. La noua soluție se adaugă 5% monoetilenglicol și o soluție apoasă 1% bicromat de amoniu în proporție de 0,6 părți raportate la amestecul celor două soluții. Amestecul aditivat se aduce la un $pH > 8$ utilizând soluție amoniacală 25% NH_3 în apă distilată. Părțile și procentele sunt exprimate în greutate.

Se obține astfel aditivul pentru combaterea depunerilor și coroziunilor în cuptoarele de încălzire sau generatoarele de abur, constituit dintr-o soluție apoasă conținând 25 g/l ioni K^+ , 60 g/l ioni NO_3^- , 5 g/l ioni NH_4^+ , 30 mg/l ioni Cr^{6+} , 5% monoetilenglicol, având un $pH > 8$ și temperatura de congelare, de $-5^\circ C$.

Exemplul 2. Într-un vas cilindric ca cel descris la exemplul 1 se introduc 9 părți azotat de potasiu și 100 părți apă demineralizată, la temperatura camerei și se omogenizează cu ajutorul

unui agitator magnetic până la completa dizolvare a azotatului. Într-un vas asemănător se introduc 4 părți azotat de amoniu și 12 părți apă demineralizată, agitându-se până la dizolvarea întregii cantități de azotat. Soluțiile obținute se filtrează și se amestecă în proporție de 110 părți soluție de azotat de potasiu cu 16 părți soluție de azotat de amoniu. La acest amestec se adaugă 10% monoetilenglicol și se aditivează amestecul cu o parte soluție 1% bicromat de amoniu în apă demineralizată, omogenizându-se 15 min. Noul produs obținut se aduce la un $\text{pH} \geq 8$ utilizând soluție amoniacală 25% NH_3 în apă distilată.

Se obține astfel aditivul pentru combaterea depunerilor și coroziunii în cuptoarele de încălzire sau în generatoarele de abur, constituit dintr-o soluție apoasă conținând 35,1 g/l ioni K^+ , 65 g/l ioni NO_3^- , 6 g/l ioni NH_4^+ , 40 mg/l ioni Cr^{6+} și 10% monoetilenglicol, având un $\text{pH} \geq 8$ și temperatura de congelare, de -5°C .

Exemplul 3. Într-un vas de sticlă, similar cu cel descris la exemplul 1, se introduc 7 părți azotat de potasiu și 30 părți apă demineralizată, la temperatura camerei și se omogenizează cu ajutorul unui agitator magnetic până la completa dizolvare a azotatului. Într-un vas similar cu cel descris anterior, se introduc 3 părți azotat de amoniu și 25 părți apă demineralizată, agitându-se mecanic până la dizolvarea completă a sării. Cele două soluții se filtrează și apoi se amestecă în proporție de 37 părți soluție de azotat de potasiu cu 28 părți soluție de azotat de amoniu. Noua soluție este amestecată cu 35% monoetilenglicol la care se adaugă apoi 1,5 părți soluție apoasă 1% bicromat de amoniu. Amestecul este adus la un $\text{pH} \geq 8$ cu soluție amoniacală 25% NH_3 în apă distilată.

Se obține un aditiv constituit dintr-o soluție apoasă conținând 29 g/l ioni K^+ , 65 g/l ioni NO_3^- , 6,5 g/l ioni NH_4^+ , 50 mg/l ioni Cr^{6+} , 35% monoetilenglicol, având un $\text{pH} \geq 8$ și temperatura de congelare de -20°C .

Exemplul 4. Într-un vas cilindric, ca cel descris la exemplul 1, se introduc 9 părți azotat de potasiu și 40 părți apă demineralizată, supunându-se amestecării cu ajutorul unui agitator mecanic, până la completa dizolvare a azotatului. Într-un alt vas, similar cu cel de mai sus, se introduc 4 părți azotat de amoniu și 18 părți apă demineralizată, agitându-se până la completa dizolvare a sării. Soluțiile astfel obținute se filtrează și se amestecă în proporție de 49 părți soluție de azotat de potasiu cu 22 părți soluție de azotat de amoniu. Soluția obținută este apoi amestecată cu monoetilenglicol, astfel încât amestecul final să conțină 29% monoetilenglicol. Amestecul obținut se aditivează cu 1,5 părți greutate soluție apoasă 1% bicromat de amoniu și se aduce la un $\text{pH} \geq 8$ utilizând soluție amoniacală 25% NH_3 în apă distilată.

Se obține astfel un aditiv, constituit dintr-o soluție apoasă conținând 40g/l ioni K^+ , 80g/l ioni NO_3^- , 11 g/l ioni NH_4^+ , 50 mg/l ioni Cr^{6+} , 29% monoetilenglicol, având un $\text{pH} \geq 8$ și temperatura de congelare, de -20°C .

Produsul de aditivare obținut conform invenției este o soluție clară de culoare roșie având temperatura de congelare de -20°C , care este utilizat la tratarea gazelor de ardere în cuptoarele

de încălzire și generatoarele de abur.

Testele au demonstrat că, în cazul furnalelor din cadrul rafinăriilor în care se ard combustibili lichizi cu un conținut de 0,62% în greutate sulf, rezultă în gazele arse o concentrație de $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$ de 365 - 400mg/Nm³ și un grad de coroziune de 0.1 mm per an.

Prin tratarea gazelor de ardere cu produsul obținut conform invenției, în doze de 1l/8h injectate timp de 2-3 min în camera de combustie se obține o reducere a concentrației de $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$ în gazele arse până la 240-280 mg/Nm³ și a gradului de coroziune până la 0,03 - 0,035 pe an. Utilizând aditivul, depunerile din preîncălzitoarele de aer sunt eliminate prin reducerea temperaturii gazelor în cuptor de la 270° la 210° C și obținerea unei creșteri a temperaturii aerului preîncălzit de la 180° C la 250° C.

Tratarea gazelor de ardere în cazul unui generator de abur care folosește combustibil fluid cu un conținut de sulf de 0,7%, prin injectarea aditivului în camera de combustie, conduce la reducerea conținutului de SO_2 și SO_3 în gazele arse de la 420 mg/Nm³ la 200mg/Nm³, prelungește timpul de funcționare a generatorului între două curățări cu 100% și reduce consumul de combustibil cu 8%. Gradul de coroziune al gazelor arse a fost redus de la 0,12 mm pe an la 0,035mm pe an.

Revendicări

1. Aditiv pentru combaterea depunerilor și coroziunii în cuptoarele de încălzire sau generatoarele de abur, **caracterizat prin aceea că** este constituit dintr-o soluție apoasă care conține 25...40g/l ioni K^+ , proveniți din KNO_3 , 60...80g/l ioni NO_3^- proveniți din KNO_3 și NH_4NO_3 , 5...11g/l ioni de NH_4^+ proveniți din NH_4NO_3 și din NH_4OH , 30.. 50mg/l Cr^{6+} proveniți din $(NH_4)_2Cr_2O_7$ și 5...35% monoetilenglicol, având un pH mai mare de 8 și temperatura de congelare cuprinsă, între -5 și -20°C.

2. Procedeu de obținere a aditivului, din revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** se prepară o soluție de azotat de potasiu prin amestecarea a 4...10 părți KNO_3 cu 30...100 părți apă demineralizată și o soluție de NH_4NO_3 prin amestecarea a 1...4 părți NH_4NO_3 cu 5...25 părți apă demineralizată, se filtrează cele două soluții și se amestecă în proporții de 35. ...110 părți soluție filtrată de KNO_3 și 5...30 părți soluție filtrată de NH_4NO_3 , se adaugă 5...35 părți în greutate, monoetilenglicol, se aditivează amestecul obținut cu 0,6 până la 1,5 părți soluție apoasă 1% $(NH_4)_2Cr_2O_7$, se omogenizează soluția obținută prin agitare mecanică, iar cu o soluție amoniacală de concentrație 25% se aduce pH-ul soluției finale la valori mai mari sau egale cu 8, părțile fiind exprimate în greutate.



BREVET DE INVENȚIE

(12)

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: 93-00613

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: 30.04.93

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate:

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.(87) Publicare internațională:
Nr.(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
31.05.94 BOPI nr. 5/94(86) Documente din stadiul tehnicii:
CBI FR 2502300; 2460317(45) Data publicării brevetului:
BOPI nr.

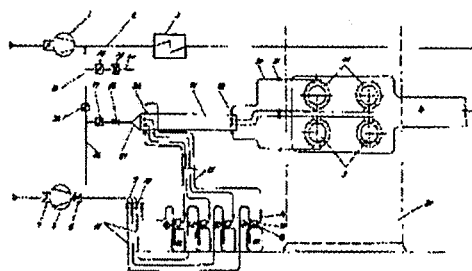
(71) Solicitant: (72)

(73) Titular: Institutul de Cercetări și Modernizări Energetice, ICEMENERG, București, RO

(72) Inventatori: Rădulescu Mircea, Cioroianu Lelian, Costache Anamaria, Băcanu Radu, Bolma Ion, Galan Ioan, Mirescu Dumitru, RO

(54) Compoziție, procedeu și instalație de utilizare a ei, pentru activarea arderii și reducerea depunerilor la instalații de cazane

(57) Rezumat: Invenția de față se referă la o compoziție sub formă de soluție apoasă, precum și la procedeul și instalația de utilizare a acesteia, în scopul activării arderii și diminuării depunerilor și coroziunii la instalațiile de cazane. Compoziția de activare este formată din compuși peroxidanți și peroxidul de hidrogen și peroxidul de bariu, agenți tensioactivi și agenți inhibitori, de coroziune, de tipul permanganatului de potasiu, cromat și bicromat de potasiu, azotat de amoniu și azotații metalelor alcalino-pământoase. Procedeul de utilizare prevede barbotarea unui debit optim de aer atmosferic, prin compoziția de activare, aerul îmbogățit cu substanțele active fiind apoi, în cea de-a doua treaptă de amesecare direct cu aerul de ardere, la intrarea în arzătoare. Instalația de utilizare a compoziției este constituită dintr-un ventilator de aer (6), care ține o parte din debitul de aer, pentru barbotarea soluției de activare din unul sau mai multe recipiente (12) și o altă parte a debitului de aer, prin dispozitivul de amesecare (19) cu aerul îmbogățit și apoi prin dispozitivul de amesecare (32) cu aerul de ardere.



Revendicări: 9

Figuri: 3

RO 108464 B1



Prezenta invenție se referă la o compoziție, la un procedeu și la o instalație de utilizare a acesteia în scopul activării arderii combustibililor, mai ales a celor fosili, în același timp cu preîntâmpinarea depunerilor și apariției fenomenelor de coroziune pe suprafețele exterioare de schimb de căldură la instalațiile de cazane de abur și de apă fierbinte.

Procesele de ardere a combustibililor în focarele cazanelor, în special a combustibililor lichizi grei, cu excese reduse de aer, se desfășoară în condiții dificile, ceea ce conduce la formarea de depuneri pe suprafețele de schimb de căldură, constituite din amestecuri nearse (funingine) și alte produse de ardere, aceasta conducând la scăderea în timp a sarcinii și a randamentului cazanului.

Indepărtarea depunerilor formate pe suprafețele de schimb de căldură ale cazanelor necesită instalații de curățire (suflare, spălare), precum și oprirea periodică a cazanelor pentru curățirea mecanică, ceea ce conduce la cheltuieli mari de întreținere și reparații.

Se cunosc compoziții de activare a arderii, reducere a depunerilor și a coroziunii, constând din amestecul unor substanțe chimice active și/sau aditive, precum și procedeele lor de utilizare.

Una din variante constă în introducerea în aerul de ardere a unei cantități determinate de amestec de compus chimic peroxidic cu agenți tensioactivi și de inhibare a coroziunii, sub formă de vapori, procedeul urmărind instituirea unui control asupra scindării homolitice a legăturilor chimice din moleculele constituate ale combustibilului, printr-un aport de radicali liberi, în special oxigen în stare născândă (atomic). Într-o altă variantă, pentru a obține același efect aerul comburant poate fi barbotat succesiv într-un lichid conținând substanțe anticorosive și tensioactive, sau se poate utiliza o soluție unică ce conține cele trei categorii de componente. Aceste procedee prezintă dezavantajul că introducerea substanțelor de activare sub formă de vapori nu permite un dozaj precis și constant datorită tensiunii de vapori, care variază funcție de produsul utilizat și de temperatură. În cealaltă variantă, compoziția

activă are un conținut crescut de peroxid de hidrogen (mai mare de 20% raportat la soluția finală), determinat de gradul de labilitate al peroxidului și alegerea lui ca principal component generator de oxigen născând.

De asemenea, se cunosc compoziții pentru curățirea instalațiilor de cazane realizate pe bază de oxizi metalici și bioxid de siliciu în amestec cu carburanți și carburanți de amoniu și de metale alcalino-pământoase cu mici adaosuri de săpunuri insolubile (stearați, naftenați, de metale grele) care se adaugă direct în combustibil sau se dozează în paralel cu combustibilul, compozițiile fiind indicate și pentru eliminarea sau reducerea intensității reacției de transformare a bioxidului de sulf în trioxid de sulf. Introducerea acestor amestecuri de combustibil este dezavantajoasă deoarece, nu se obține un amestec omogen aditiv-combustibil și nu se poate aplica în cazul combustibililor gazoși sau solizi. De asemenea, unele din metalele utilizate pot afecta mediul înconjurător.

Se cunosc și alte compoziții aditive pe bază de cloruri sau fosfați metalici care se introduc direct în camera de ardere, procedeul fiind neeconomic, deoarece produsele introduse reacționează preferențial cu componentele depunerilor, iar repartiția produselor în flacără nu este omogenă.

Se mai cunosc și alte compoziții pe bază de combinații organice, azotate sau fosfatate, care însă sunt scumpe sau periculoase, dintre acestea nitrații utilizați singuri pot induce o combustie violentă, iar fosfații determină formarea unor depuneri aderente și eliberarea unor produși care pot afecta mediul înconjurător.

Totodată, este cunoscut un procedeu și o instalație de îmbunătățire a arderii combustibililor care constă în pulverizarea unei compoziții catalitice de activare a arderii în aerul de ardere, sub formă de particule foarte fine; acestea prezintă însă dezavantajul unui consum mare de substanță activă, pentru realizarea unei eficiențe corespunzătoare.

Este cunoscută și o instalație de utilizare a unei compoziții de activare a arderii, care este constituită din pompe de aer cu membrană sau piston, acestea dozând o fracțiune foarte redusă din aerul de ardere

pentru barbotare prin unul sau două recipiente inseriate în care se găsesc soluții apoase cu substanțe oxidante - peroxizi, inhibitori de coroziune - permanganăți, cromăți, bicromăți și agenți tensioactivi, iar aerul îmbogățit cu aceste substanțe activatoare este introdus în aerul principal de ardere. Dezavantajul esențial al acestei instalații este acela că pompele de aer cu membrană sau piston au un debit foarte mic și de aceea nu asigură o bună omogenizare a aerului barbotat prin recipientele cu substanțe activatoare cu aerul de ardere de debit foarte mare.

Compoziția, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că amestecul activ conține compuși peroxidanți aleși dintre peroxid de hidrogen până la 20% în greutate, peroxid de bariu sau hidroxid de bariu până la 2% în greutate, agenți tensioactivi anionici sau neionici reprezentați de alcoolii grași sulfatați sodați sau alchil-aril-sulfonați sodați, până la 12% în greutate și inhibitori de coroziune selecționați dintre permanganat de potasiu 6,5...16% în greutate sau cromat de potasiu 12,5...16% în greutate, bicromat de potasiu 6,5...16% în greutate, azotat de amoniu 20...40% în greutate, azotați ai metalelor alcaline 25...35% în greutate, amestecul activ fiind dizolvat în apă în concentrație de 45...55% în greutate.

Procedeele de utilizare a compoziției, conform invenției, constă în aceea că prin soluția ca atare, sau după caz, diluată cu apa la un raport 1 : 2 se barbotează aer atmosferic cu temperatura 15... 35°C la un debit de 0,1...2 m³/h pentru fiecare 10000 m³/h aer de ardere, aerul cu substanțele de activare rezultat după barbotarea în soluție fiind introdus într-o primă treaptă de amestecare cu aer rece atmosferic și apoi introdus în a doua treaptă de amestecare direct cu aerul de ardere, eventual preîncălzit, la intrarea în arzătoare.

Instalația de utilizare a procedurii, conform invenției, este constituită din cel puțin un recipient care conține compoziția de activare și care este prevăzut cu un ventilator de aer cu debit mic și presiune mare, oricum mai mare decât presiunea realizată de ventilatorul de aer al cazanului, a cărui refulare este divizată în trei fluxuri, și anume unul printr-o conductă destinat barbotării în

recipientele cu soluția apoasă de activare, cel de-al doilea flux prin conductă și printr-un șiber de reglare către un dispozitiv de amestecare ce constituie treapta I-a de amestecare cu aerul îmbogățit prin barbotare care iese din recipientele cu soluție apoasă de activare și este reglat cu ajutorul unor duze montate pe conductele de legătură, și un al treilea flux de aer excedentă evacuat printr-un șiber de reglare și printr-o conductă în canalul de aer la intrarea în preîncălzitorul de aer, iar dispozitivul de amestecare are unul sau mai multe racorduri de ieșire legate prin conducte la niște dispozitive de amestecare amplasate la intrarea în arzătoare, acestea constituind cea de-a doua treaptă de amestecare.

Compoziția, procedeele și instalația de utilizare a ei, conform invenției, realizează cu eficiență crescută activarea arderii și îndepărtarea pe cale chimică a crustelor depuse, fără oprirea cazanului.

Compoziția, conform invenției, pe lângă faptul că extinde gama compozițiilor destinate activării arderii, are ca elemente de noutate alegerea componentelor și a limitelor de greutate în care se amestecă, astfel încât să se realizeze un efect sinergic între compușii peroxidanți, agenții tensioactivi și substanțele de inhibare a coroziunii în sensul creșterii randamentului de ardere și economiei de combustibil, datorită îmbunătățirii procesului. Totodată, această alegere, precum și proporțiile, fac posibilă utilizarea peroxidului de hidrogen, deși labil din punct de vedere chimic, la valori minime până la lipsa lui totală din compoziție, menținând posibilitatea controlului asupra scindării homolitice a legăturilor chimice din lanțul hidrocarbonat al compușilor combustibilului, aportul regulat de radicali liberi, în primul rând oxigen atomic în stare născândă fiind asigurat pe seama creșterii cantitative a altor substanțe din compoziție. Un element nou al compoziției este asocierea la peroxidanți, agenți tensioactivi și substanțe de inhibare a coroziunii, a azotaților anorganici care determină echilibrul chimic între substanțele oxidante și inhibitorii de coroziune.

Compușii peroxidanți utilizați sunt peroxidul de hidrogen în proporție de 0... 20% în greutate, peroxizii de metale alcaline sau

alcalino-pământoase (bariu, calciu) în prezența hidroxizilor de metale alcalino-pământoase (litiu, bariu, calciu) în proporție de 0... 2% în greutate, raportat la amestecul de substanță activă.

Ca agenți tensioactivi se pot utiliza compușii anionici (agenți anionici carboxilați, grași sulfatați, sodați, alchil sulfonați, alchilaril-sulfonați, produse politetoxilate sulfatate), agenți cationici (săruri de sulfoniu, de fosfoniu), agenți neionici (esteri ai acizilor grași cu amino-alcooli) și agenți amfoteri (produse sulfobetainice) în proporție de 0...12% în greutate, raportat la amestecul de substanță activă.

Inhibarea procesului de coroziune se realizează ca urmare a prezenței în compoziția de activare a arderii a unor compuși, cum ar fi permanganat de potasiu 6,5...16% în greutate sau cromat de potasiu 12,5...16% în greutate, bicromat de potasiu 6,5... 16% în greutate, azotat de amoniu 20...40% în greutate și azotați ai metalelor alcaline sau alcalino-pământoase 25...35% în greutate, raportat la amestecul de substanță activă. Introducerea în compoziție a azotaților metalelor alcaline sau alcalino-pământoase, de preferință potasiu și magneziu, determină desfășurarea unor reacții ai căror produși finali sunt oxizi, care pe de o parte neutralizează trioxidul de sulf la sulfiți sau sulfați și anhidrida acidului nitrosulfuric, compus foarte stabil care părăsește camera de ardere fără să se descompună, evitând în acest fel coroziunea. Permanganatul de potasiu, cromatul și bicromatul de potasiu, introduse în amestecul activ participă la o reacție de descompunere termică din care rezultă dioxid de mangan, compus inhibitor de coroziune.

Alegerea limitelor în care permanganatul, cromatul și bicromatul de potasiu se asociază la celelalte componente ale compoziției s-a făcut în așa fel încât să fie posibilă scăderea compușilor peroxidanți de hidrogen, metale alcaline sau alcalino-pământoase la cele mai scăzute cantități, până la lipsa acestora, situație în care oxigenul în stare născândă este generat din sursa celorlalte substanțe oxidante.

Soluțiile apoase realizate cu amestecul activ de substanțe sunt de 45...55% în greutate amestec activ.

Procedeul de utilizare a compoziției, conform invenției, prevede ca prin soluția, ca atare, sau după caz, diluată, să se barboteze aer atmosferic cu temperatura 15...35°C, al cărui debit este reglat într-o proporție optimă față de debitul total de aer de ardere, iar apoi acesta este amestecat într-o primă treaptă cu aer rece atmosferic și injectat apoi, sub presiune, în cea de-a doua treaptă de amestecare direct cu aerul de ardere, eventual preîncălzit, la intrarea în arzător. În acest fel se asigură antrenarea de către aerul de barbotare a substanțelor active din compoziție sub formă de aerosoli sau ioni, care apoi este amestecat în prima treaptă cu aer atmosferic cu presiune mai mare decât aerul de ardere, ceea ce permite ca prin injecție în cea de-a doua treaptă de amestecare să se realizeze o foarte bună omogenizare cu aerul de ardere. Această operație făcându-se imediat înaintea arzătoarelor, eficiența ei este maximă.

Instalația, conform invenției, permite utilizarea compoziției și procedurii arătate și este prevăzută cu un ventilator de aer de debit mic și presiune mare, care asigură atât aerul sub presiune necesar barbotării soluției, introdusă în unul sau mai multe recipiente, cât și aerul de amestecare într-un prim dispozitiv de amestec și apoi în dispozitivele de amestecare direct cu aerul de ardere, prevăzute cu duze de injecție și amplasate înaintea arzătoarelor.

Invenția de față prezintă următoarele avantaje:

- îmbunătățirea randamentului arderii și realizarea de economii de combustibil;
- reducerea depunerilor pe suprafețele de schimb de căldură și a proceselor de coroziune;
- creșterea siguranței în funcționare a instalației de cazan;
- eliminarea perioadelor de oprire a cazanului pentru operații de curățire mecanică și reducerea cheltuielilor cu lucrările de întreținere și reparații.

Se prezintă, în continuare, trei exemple de realizare a invenției, în legătură și cu fig. 1...3, care reprezintă:

- fig. 1, schema instalației și încadrarea ei în fluxul tehnologic;
- fig. 2, separator de picături montat la

ieșirea din recipientul cu soluție;

- fig. 3, dispozitiv de amestecare treapta a II-a, amplasat înaintea arzătorului.

Exemplul 1. Componenta amestecului de substanțe active este următoarea: 0,5 g peroxid de bariu, 16 g cromat de potasiu, 12,5 g bicromat de potasiu, 8,5 g peroxid de hidrogen, 22 g azotat de amoniu, 30 g azotat de potasiu, 10,5 g alcoolii grași sulfatați sodați sau alchil-aril-sulfonați sodați.

Soluția se realizează sub agitare continuă, la 25...27°C, prin dozarea componentelor în apă, astfel încât concentrația finală să fie între 45 și 55% în greutate.

Compoziția astfel realizată se transportă la locul de utilizare și introduce ca atare sau diluată în recipientele 12 ale instalației. În cazul în care cazanul are suprafețele de schimb de căldură murdărite cu depuneri provenite din produsele de ardere, pentru accelerarea procesului de curățire se folosește la început compoziția ca atare; după curățirea depunerilor, în continuare, pentru menținerea suprafețelor de schimb de căldură curate, se folosește compoziția diluată cu apă la raportul 1 : 2. De asemenea, în cazul arderii unui sort de păcură grea cu tendințe accentuate de murdărire a suprafețelor de schimb de căldură ale cazanului se folosește compoziția ca atare și/sau un debit de aer de barbotare crescut.

Instalația de utilizare a compoziției funcționează după cum urmează:

Ventilatorul de aer 1 al cazanului trimite aerul necesar arderii prin canalul 2 spre preîncălzitorul de aer 3 și canalul de aer 4 la arzătoarele 5. Un al doilea ventilator de aer 6, care are un debit redus și realizează o presiune mai mare decât cea a ventilatorului 1, aspiră aerul din atmosferă prin șiberul de reglare 7 și îl refulează parțial prin șiberul 8 și colectorul 9, robinetele 10 și conductele 11 în recipientele 12, pentru barbotare în soluția de activare. O altă parte a debitului de aer al ventilatorului 6 este trimis prin canalul 16, șiberul de reglare 17 și debitmetrul 18 spre dispozitivul de amestecare 19, iar aerul excedentar este trimis prin șiberul de reglare 20 și canalul 21 în canalul principal 2 de aer de ardere, înainte de preîncălzitorul de aer 3. Aerul de barbotare, după ce a trecut

prin soluția de activare, trece prin separatoarele de picături 13 care rețin eventualele picături de soluție antrenate și apoi prin duzele 14 și conductele de ieșire 15 este condus la dispozitivul de amestecare 19. Un separator de picături (v. fig.2) are la partea inferioară o conductă 22 de legătură cu recipientul 12 cu soluția de activare, prevăzută la partea superioară cu un capac 23 și mai multe găuri a, prin care aerul trece în corpul cu șicane 24, acoperit cu un capac 25 și apoi iese prin racordul 26 spre duza 14 către dispozitivul de amestecare 19 treapta I-a. Soluția apoasă separată este colectată la partea inferioară a corpului cu șicane 24 este evacuată prin gaura b înapoi în recipientul 12. Duza de reglare 14 are orificiul astfel calibrat încât permite trecerea unui debit de aer de barbotare corespunzător asigurării proporției 0,2 m³/h pentru fiecare 10000 m³/h aer de ardere.

Primul dispozitiv de amestecare 19 este prevăzut cu un racord 27 de intrare a aerului de amestecare, mai multe racorduri 28 la care se leagă conductele 15 de aducere a aerului îmbogățit cu substanțele de activare și mai multe racorduri 29, de la care, prin conductele 30 și piesele de legătură 31, aerul ajunge la dispozitivele de amestecare 32 treapta II-a, montate la intrarea în arzătoarele 5, dispuse pe un perete al focarului cazanului 37.

Dispozitivul de amestecare treapta a II-a 32, într-o variantă constructivă dată în fig.3, este construit din două semiinele 33 executate din țevă, amplasate la intrarea în aparatul de turbionare cu palete 34 al arzătorului și susținute cu suporturi 35 de pereții canalului de aer 4.

Cele două semiinele 33 sunt prevăzute cu mai multe duze 36 de injecție a aerului cu substanțe de activare în aerul de ardere. În acest fel se realizează un amestec final intim, omogen, al aerului de ardere cu substanțele de activare, ceea ce conduce la o eficiență crescută a proceselor de ardere și reducere a depunerilor.

În scopul creșterii eficienței sale, instalația într-o variantă constructivă optimizată poate fi prevăzută cu un circuit suplimentar de aer prelevat din conducta 21, printr-un șiber de reglare 38, care este introdus în unul sau

mai multe generatoare de aeroioni 39, care produc aer cu o concentrație de minimum 10^9 ioni/cm³ și apoi prin conducta 40 acesta este injectat în arzătoarele 5, împreună cu aerul îmbogățit cu substanțe de activare și cu aerul de ardere. 5

Având în vedere durata de viață a aeroionilor, generatoarele de aeroioni 39 se vor monta la o distanță cât mai mică posibil față de arzătoarele 5. 10

Exemplul 2. Compoziția amestecului de substanțe este următoarea: 1 g hidroxid de bariu, 15 g permanganat de potasiu, 13 g bicromat de potasiu, 6 g peroxid de hidrogen, 30 g azotat de amoniu, 25 g azotat de potasiu, 10 g alcoolii grași sulfatați sau alchil-aril-sulfonați sodați. 15

Substanțele se dizolvă în apă la 25...30°C, sub agitare, urmărindu-se obținerea unei soluții cu concentrația de 45...55% în greutate. 20

Procedeul și instalația de utilizare a compoziției sunt cele descrise în exemplul 1.

Exemplul 3. Substanțele folosite sunt: 12,8 g cromat de potasiu, 10,3 g bicromat de potasiu, 25,6 g azotat de amoniu, 25,6 g azotat de potasiu, 25,7 g azotat de sodiu. 25

Soluția apoasă cu concentrația de 45...55% în greutate se realizează prin amestecarea în apă, sub agitare, a substanțelor active la temperatura de 22...25°C. 30

Procedeul și instalația de utilizare a compoziției sunt de asemenea cele arătate în exemplul 1.

Prezentele exemple nu sunt limitative pentru realizarea invenției. 35

Revendicare

1. Compoziția pentru activarea arderii, 40 reducerea depunerilor și coroziunii la instalații de cazane, caracterizată prin aceea că, amestecul activ conține compuși peroxidanți aleși dintre peroxid de hidrogen până la 20% în greutate, peroxid de bariu sau hidroxid de bariu până la 2% în greutate, agenți tensioactivi anionici sau neionici reprezentați de alcoolii grași sulfatați sodați sau alchil-aril-sulfonați sodați până la 12% în greutate și inhibitori de coroziune selecționați dintre permanganat de potasiu 6,5...16% în greutate

sau cromat de potasiu 12,5...16% în greutate, bicromat de potasiu 6,5...16% în greutate, azotat de amoniu 20...40% în greutate, azotați ai metalelor alcalino-pământoase 25...35% în greutate, amestecul activ fiind dizolvat în apă în concentrație de 45...55% în greutate.

2. Procedeul de utilizare a compoziției conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, că prin soluția ca atare, sau după caz, diluată cu apă la un raport 1 : 2 se barbotează aer atmosferic cu temperatura 15...35°C, la un debit de 0,1...2 m³/h pentru fiecare 10000 m³/h aer de ardere, aerul cu substanțele de activare rezultat după barbotarea în soluție fiind introdus într-o primă treaptă de amestecare cu aer rece atmosferic și apoi introdus în a doua treaptă de amestecare direct cu aerul de ardere, eventual preîncălzit, la intrarea în arzătoare.

3. Procedeul, conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că, soluția este repartizată în două sau mai multe recipiente, diluția acesteia se face numai în cel mult 3/4 din recipiente, iar aerul de barbotare se introduce în paralel prin unul sau mai multe recipiente funcție de sarcina cazanului, starea sa de murdărire și sortul de combustibil utilizat.

4. Procedeul, conform revendicării 2 și 3, caracterizat prin aceea că, în scopul creșterii concentrației de ioni în aerul de ardere la intrarea în arzătoare, pe lângă fracțiunea de aer îmbogățit cu substanța de activare a arderii se introduce și o fracțiune de aer cu o concentrație de aeroioni de minimum 10^9 ioni/cm³.

5. Instalație de utilizare a compoziției cu caracteristicile din revendicarea 1, în condițiile procedurii din revendicarea 2, constituită din cel puțin un recipient care conține compoziția de activare în soluția apoasă și conductele de intrare și ieșire a aerului de barbotare, caracterizată prin aceea că, pentru asigurarea unei bune reglări și amestecări a fracțiunii de aer de barbotare îmbogățită cu substanțele active cu întregul aer necesar arderii, este prevăzută cu un ven-

tilator de aer (6) de debit mic și presiune mare, oricum mai mare decât presiunea realizată de ventilatorul de aer al cazanului, a cărui refulare este divizată în trei fluxuri, și anume unul printr-o conductă (9) destinat barbotării în recipientele (12) cu soluția apoasă de activare, cel de-al doilea flux prin conducta (16) și printr-un șiber de reglare (17) către un dispozitiv de amestecare (19) ce constituie treapta I-a de amestecare cu aerul îmbogățit prin barbotare care iese din recipientele (12) și este reglat cu ajutorul unor duze (14) montate pe conductele de legătură (15), și un al treilea flux de aer excedentar evacuat printr-un șiber de reglare (20) și printr-o conductă (21) în canalul de aer (2) la intrarea în preincălzitorul de aer (3), iar amestecătorul (19) are unul sau mai multe racorduri de ieșire (29) legate prin conductele (30) la niște dispozitive de amestecare (32) amplasate la intrarea în arzătoarele (5), acestea constituind cea de-a doua treaptă de amestecare.

6. Instalație, conform revendicării 5, caracterizată prin aceea că fiecare recipient (12) este prevăzut la partea superioară de ieșire a aerului îmbogățit cu un separator de picături (13) constituit dintr-o conductă (32) de legătură cu recipientul, care are un capac (23) și la partea sa superioară mai multe orificii (a), precum și un corp cu șicane (24) cu un capac (25) și un racord de ieșire (26), lichidul acumulat la partea inferioară a corpului cu șicane (24) fiind evacuat prin orificiul (b) în recipientul (12).

7. Instalație, conform revendicării 5, caracterizată prin aceea că dispozitivul de amestecare (32) din treapta a II-a, într-o variantă constructivă, este constituit din niște semiinele (33) din țevă, racordate la conducta de intrare (30), fixate cu niște suporturi (35) în canalul de aer (4), semiinelele (33) fiind prevăzute cu mai multe duze (36) de injecție a aerului cu substanțe de activare, evacuat din amestecătorul (19), injecția făcându-se între paletele (34) ale aparatelor de turbionare ale arzătorului (5).

8. Instalație, conform revendicărilor 5, 6 și 7, caracterizată prin aceea că, într-o altă variantă de realizare este prevăzută cu un circuit suplimentar de aer prelevat din conducta (21) printr-un șiber de reglare (38), care trece printr-unul sau mai multe generatoare de aeroioni (39) și apoi este introdus prin conducta (40) în arzătoarele (5) împreună cu aerul îmbogățit cu substanțe de activare și cu aerul de ardere.

9. Instalație, conform revendicărilor 5 și 8, caracterizată prin aceea că, în funcție de debitul cazanului, poate fi prevăzută cu două sau mai multe ventilatoare de aer (6), precum și cu două sau mai multe dispozitive de amestecare (19) din treapta I-a de amestecare.

Președintele comisiei de examinare: biolog Nicola Nicolin
Examinator: ing. Barbu Mara

108464

(51) Int.Cl.⁵: C 10 L 10/00

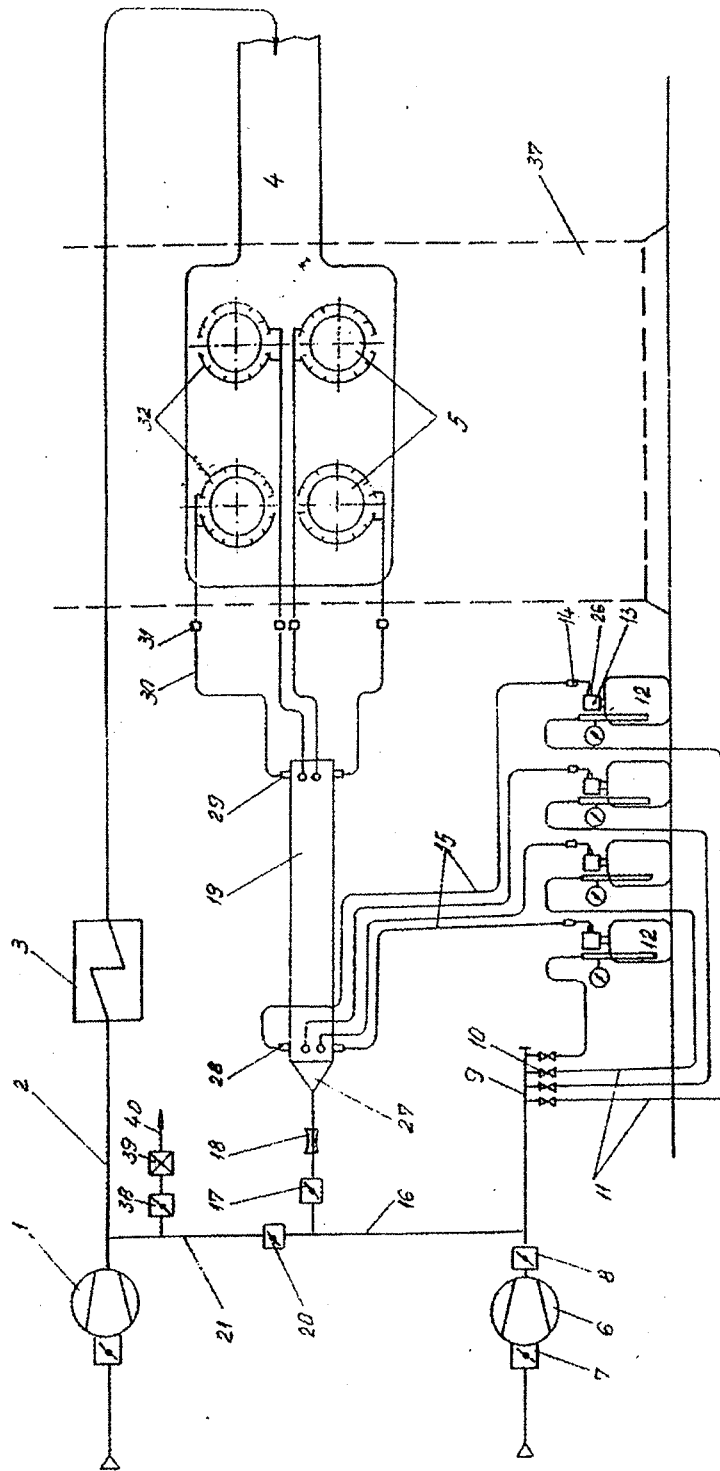


Fig. 1.

108464

(51) Int.Cl.⁵: C 10 L 10/00

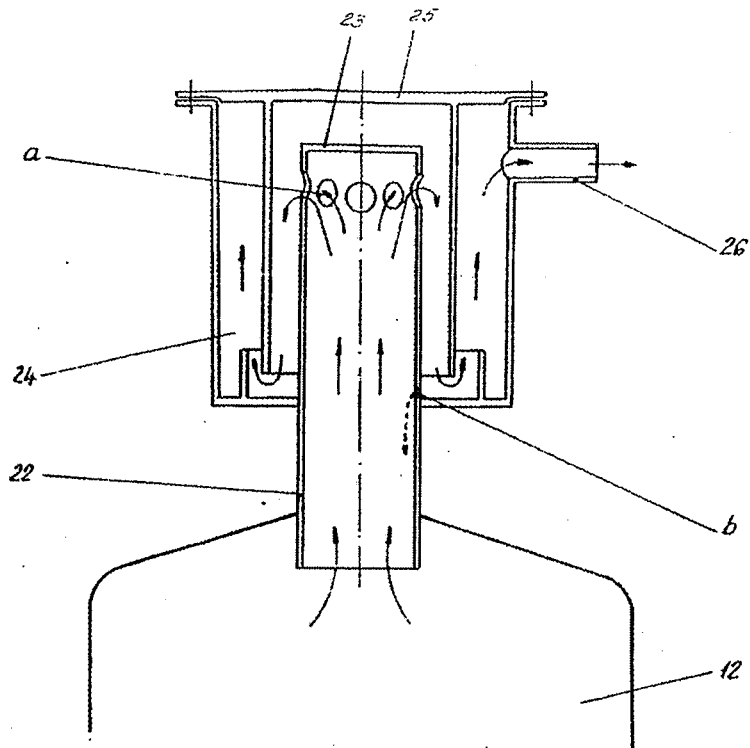


Fig. 2.

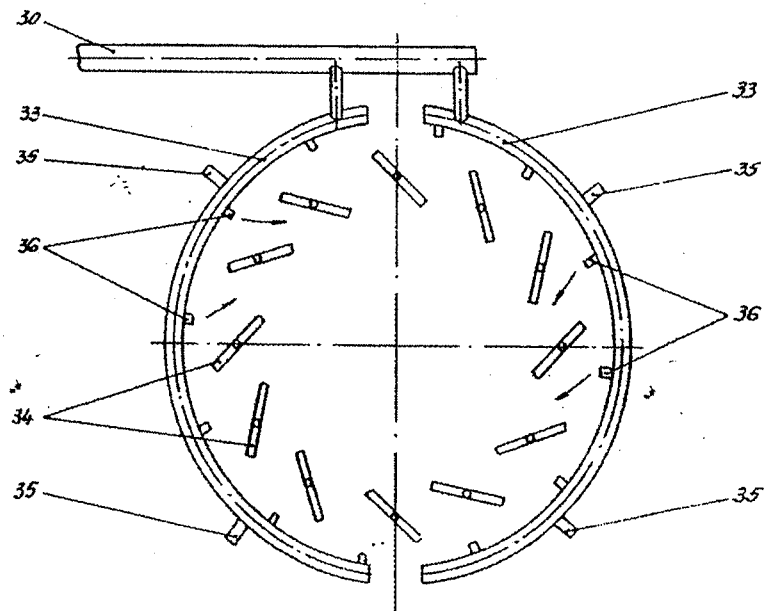


Fig. 3.

Grupa 13

Preț lei 2107



Editare și tehnoredactare computerizată: Editura OSIM
Tipărit la: "Societatea Autonomă de Informatică SAI" SRL

Înșușiri fizice. Alcoolii sînt substanțe incolore, lichide sau solide la temperatura obișnuită. Punctele de fierbere sînt anormal de ridicate față de alte combinații cu structură asemănătoare și cu greutate moleculare comparabile, cum sînt următoarele :

p.f.	CH ₃ -CH ₃ -88,6°	CH ₃ -NH ₂ -6,7°	CH ₃ -OH +64,7°	CH ₃ -F -78,2°
p.f.	CH ₃ -SiH ₃ -57°	CH ₃ -PH ₂ -14°	CH ₃ -SH +6°	CH ₃ -Cl -23,7°

Alcoolii împărtășesc această anomalie cu apa care, după cum se știe, are un punct de fierbere neașteptat de ridicat față de al combinațiilor cu hidrogenul, ale elementelor învecinate din sistemul periodic (de ex. NH₃, H₂S, HCl etc.). Se știe de mult că ridicarea neobișnuit de mare a punctului de fierbere al apei se datorește unei *asociații moleculare*, adică formării unor combinații slabe (H₂O)_x. Existența asociației moleculare se deduce, între altele, din măsurarea (rioscopică a greutății moleculare a apei lichide, în unii dizolvanți organici. Aceste măsurători indică valori mai mari decît cea corespunzînd formulei H₂O. În stare de vapori, moleculele apei și ale alcoolilor nu mai sînt asociate, după cum se constată măsurînd greutatea moleculară prin metoda densității vaporilor. Cauza asociației moleculare este formarea de *legături de hidrogen* între molecule (v. mai departe).

Alcoolii primari fierb mai sus decît alcoolii secundari, izomeri cu ei, și aceștia decît cei terțiari (v. tabela, pag. 352).

Punctele de topire ale termenilor inferiori ai seriei omoloage sînt foarte scăzute și nu arată deci anomalii în felul punctelor de fierbere. Cînd sînt răciți repede (în aer lichid), mulți alcoolii capătă o consistență siropoasă, asemănătoare cu a glicerinei, și se solidifică sub formă de sticle amorfe, transparente. Răciți încet, cristalizează.

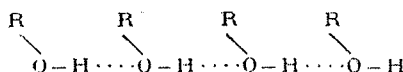
Densitatea alcoolilor este mai mică decît a apei, dar sensibil mai mare decît a hidrocarburilor cu greutate moleculară comparabilă.

Termenii inferiori ai seriei sînt ușor solubili în apă. Alcoolii metilic, etilic și propilic se amestecă cu apa în orice proporție. Alcoolul amilic, C₅H₁₁OH, se dizolvă în apă numai cca. 10% ; termenii mai înalți se dizolvă și mai puțin.

Alcoolii inferiori au mirosul caracteristic de alcool și gust arzător. Termenii mijlocii, C₄-C₆, au un miros dulceag, înecăcios ; cei superiori sînt fără miros. Alcoolii derivînd de la cicloparafine au miros de mentă.

Fînd înrudiți cu apa, alcoolii pot adesea lua parte la construcția cristalelor, ca „alcool de cristalizare”, de ex. în săruri de calciu, CaCl₂·4C₂H₅OH, de magneziu, MgCl₂·6C₂H₅OH, de cupru, CuSO₄·CH₃OH etc.

Legături de hidrogen. Este astăzi dovedit că asociația moleculară a alcoolilor se datorește unor legături slabe dintre atomul de hidrogen al unei molecule și atomul de oxigen al alteia (P. Pfeiffer, 1913 ; Latimer și Rodebush, 1920) :



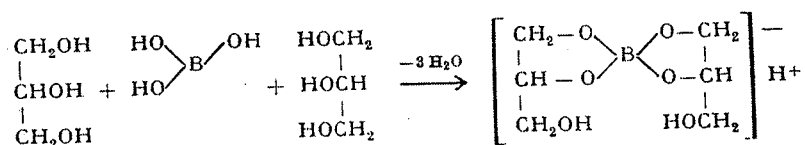
Puncte de topire și de fierbere ale alcoolilor

		p. t.	p. f.
Metanol (alcool metilic)	CH_3OH	-97,0°	+64,72°
Etanol (alcool etilic)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-114,1	78,32
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (alcooli propilici)			
Propanol-(1) (alc. propilic normal)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-127	97,17
Propanol-(2) (alc. izopropilic)	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	-85,8	82,26
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (alcooli butilici)			
Butanol-(1) (alc. butilic normal)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-80	117,7
Butanol-(2) (alc. butilic secundar)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$	lichid	98,5
Metil-propanol-(1) (alc. izobutilic)	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	-108	107,9
Metil-propanol-(2) (alc. butilic terțiar)	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	+25,5	82,8
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ (alcooli amilici)			
Pentanol-(1) (alc. amilic n-prim.)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$	-78,8	138
Pentanol-(2)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHOHCH}_3$	lichid	119,8
Pentanol-(3)	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CHOH}$	"	116
2-Metil-butanol-(4) (alc. izoamilic)	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	"	132
2-Metil-butanol-(3)	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCHOHCH}_3$	"	112
2-Metil-butanol-(2) (hidrat de amilenă)	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$	-9,1	102,3
2-Metil-butanol-(1) (alc. amil. optic activ)	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	lichid	128
Dimetil-propanol (terț-butil-carbinol)	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{OH}$	+52	113
Hexanol-(1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$	lichid	157,2
Heptanol-(1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$	-36	176,3
Octanol-(1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$	-18	194,5
Decanol-(1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{OH}$	+7	231
Hexadecanol-(1) (alc. cetilic)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{OH}$	+50	cca. 340
Octadecanol-(1) (alc. octadecilic)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{OH}$	+58,5	210/15mm
Ciclopentanol	$(\text{CH}_2)_4 > \text{CHOH}$	lichid	140
Ciclohexanol	$(\text{CH}_2)_5 > \text{CHOH}$	+23,5	161,5
Fenil-metanol (alc. benzilic)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	-15,7	205,2
Difenil-metanol (benzhidrol)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOH}$	+68	297
Trifenil-metanol (trifenil-carbinol)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COH}$	+163	(380)

Ușurința cu care se produc aceste reacții dovedește că, în aceste cazuri, transpoziția este mecanismul „normal” al reacției (v. „Transpoziții intramoleculare”, pag. 368).

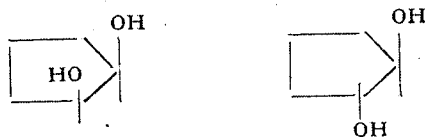
5. Alcoolii polihidroxicili cu hidroxili în poziția α (în special cei cu trei sau mai mulți hidroxili) formează combinații metalice (alcoolați) cu hidroxizii metalelor grele cum sînt cuprul și plumbul.

O altă reacție caracteristică a acestor polioli este combinarea lor cu acidul boric, chiar în soluție diluată, și formarea unui complex care are însușiri acide puternice. Dacă se adaugă de ex. glicerină, care este neutră, într-o soluție de acid boric, care este un acid slab, soluția capătă însușiri puternic acide, ceea ce se poate constata prin măsurarea conductibilității electrice. Glicerina reacționează cu acidul boric dînd acidul glicerin-boric :



După cum se vede, reacția este o esterificare a acidului boric, dar totodată se formează o a patra legătură B—O (coordinativă), datorită căreia se completează sextetul borului pînă la octet. Anionul complex este un spiran compus din două cicluri de cîte cinci atomi, iar atomul de bor central are structură tetraedrică. În anumite cazuri, complexii de acest fel au putut fi scindați în antipozii optici, cu asimetrie moleculară de tip spiranic (pag. 26).

Formarea combinațiilor complexe cu acidul boric constituie o metodă practică pentru a stabili configurația unora dintre glicolii stereozomeri. Așa de exemplu dintre cei doi 1,2-ciclopentan-dioili :



numai izomerul *cis*, cu cei doi hidroxili de aceeași parte a ciclului, mărește conductibilitatea acidului boric, căci numai el poate forma cu acest acid un ion complex avînd cicluri fără tensiune (Boesecken).

Reprezentanți mai importanți ai clasei. Glicolul (etilen-glicolul) se prepară industrial prin metoda arătată mai sus, care pornește de la etena din gazele de la crăcarea petrolului. Glicolul servește pentru multe din scopurile la care se întrebunțează glicerina, de ex. ca adaos în apa radiatorelor de automobil, pentru a-i scobori punctul de înghețare.

Glicerina a fost descoperită de Scheele, la 1780, în apele care rămîn de la saponificarea grăsimilor (v. pag. 677). Prin această metodă se obține și astăzi, pe scară mare. O altă metodă de fabricare se bazează pe fermentația glucozei cu microorganismele din drojdia de bere, în prezența sulfitului de sodiu (vol. II „Fermentația alcoolică”). Despre procedeul modern de sinteză, pornind de la propena din gazele de petrol, s-a vorbit mai sus (pag. 361).