



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 26 03 80
(21) PV 2088-80

(40) Zverejnené 31 12 80
(45) Vydané 31 01 82

(11) 208 350
(B 1)

(51) Int. Cl.³ C 11 D 3/20
C 07 C 69/704

(75) Autor vynálezu
PAULOVICH MILAN ing., PRIEVIDZA
ČULÁK LADISLAV ing., PRIEVIDZA
PRUŽINCOVÁ LUCIA, PRIEVIDZA

(54) Odpeňovací prostriedok

Prihláška vynálezu sa týka odpeňo-
vacieho prostriedku tvoreného mono-
a/alebo dialkylesterom kyseliny citróno-
vej s 8 až 18, s výhodou 12 až 14 atóma-
mi uhlíka v alkyle, obsahujúceho prída-
vok 5 až 35 % hmot. netoxického rozpúš-
tadla, s výhodou rastlinných olejov.
Tento odpeňovací prostriedok je nenároč-
ný na prípravu, má vyššiu účinnosť i bio-
logickú rozložiteľnosť ako doteraz známe
odpeňovače. Preto môže nájsť široké
uplatnenie v priemyselných odvetviach,
kde sa pracuje s penotvornými látkami
obsahujúcimi aj kyseliny, ktoré znižujú
povrchové napätie kvapalín.

Predmetom vynálezu je odpeňovací prostriedok na báze kyseliny citrónovej.

Nástupom automatizácie, mechanizácie, skracovaním výrobných procesov a v neposlednej miere i z dôvodov ochrany životného prostredia začína sa viacej venovať pozornosť peneniu kvapalín v rôznych výrobných sférach. Nežiadúce penenie sa vyskytuje vo všetkých odvetviach priemyslu, kde sa pracuje s kyselinami obsahujúcimi penotvorné látky, ktoré znižujú povrchové napätie kvapalín. Sú to napr. bielkoviny, polysacharidy, saponiny, mnohé syntetické polyméry a najmä tenzidy. Penenie vyvoláva závalu v technologických zariadeniach, napr. pri destilácii, hydraulikovej doprave, miešaní. Silné penenie pracíh prostriedkov vyraďuje z používania automatické bubnové pračky. Zavádzaním nových syntetických vlákien v textilnom priemysle došlo i k značnému zrýchleniu a zvýšeniu intenzity pohybu textilného výrobku pri zušľachtovaní a tým i nežiadúcemu zvýšeniu penenia. Pri čistení odpadných vôd, najmä tam kde sa používa metóda čistenia aktívnym kalom, vyvoláva penenie vážne problémy predovšetkým v aktivačných nádržiach, kde sa premiešava aktivovaný kal s odpadnou vodou za súčasného prevzdušňovania. Problémy s vysokým penením sú pri fermentačných procesoch, pri výrobe kvasníc, toruly, pri výrobe cukru, v celulózo-papierenskom priemysle a mohol by sa vymenovať ešte celý rad odvetví, kde penenie spôsobuje potiaže.

Na odstraňovanie nežiadúceho penenia sa najčastejšie používajú odpeňovacie prostriedky. Odpeňovacích prostriedkov rôznej účinnosti, zloženia a vlastností je na trhu veľké množstvo. Od najjednoduchších ako sú rôzne typy alkoholov, minerálnych a rastlinných olejov, parafinických uhľovodíkov až po účinné silikónové odpeňovače a rôzne syntetické prípravky. Najznámejšie sú silikónové odpeňovače. Tieto sú však pomerne drahé, a preto bola riešená príprava účinných odpeňovačov, ktoré by boli ekonomicky výhodnejšie. Sú to napr. rôzne kombinácie silikónových olejov s ďalšími látkami napr. s polyalkylénglykolmi (USA pat. 3 304 266), oxyalkylovanými amínmi (USA pat. 3 336 231), polymérové estery na báze silikónu a bóru (USA pat. 3 422 027). Z ďalších typov odpeňovačov sú to napr. oxidované vosky (USA pat. 3 082 168), akrylátové polyméry (USA pat. 3 166 508), polyhydroxyalkoholy (USA pat. 3 066 100), parciálne estery polyhydroxyalkoholov ako sú glycerín, erytritol, pentaerytrit, hexitol, manitol, sorbitol a iné (USA pat. 3 235 498). Viacero odpeňovačov je na báze tálového oleja napr. ODPENOVAC - T firmy CHZWP - Nováky je oxyetylovaný rafinovaný tálový olej. USA patent 3 238 142 uvádza ako odpeňovač tálový olej v kombinácii s oxyetylovaným alkoholom a ďalší USA patent 3 437 437 produkt reakcie tálového oleja s dietanolamínom. Mnohé odpeňovače sú na báze alkylénoxidov a to etylénoxidu a častejšie propylénoxidu. Patria sem napr. alkylénoxidové amíny v olejovej kompozícii (USA pat. 3 235 501), alkylénoxidové alifatické kyseliny, ako je kyselina laurová, myristová, palmitová, olejová, ricínolejová, linolénová, na ktorej je naviazané 1 až 25 mólov alkylénoxidu (USA pat. 3 235 502), alkylénoxidovaný ricínový olej s 3 až 11 mólmí alkylénoxidu (USA pat. 3 180 836) prepoxilovaný glycerín esterifikovaný ďalej s monokarboxylovými kyselinami o dĺžke reťazca od 12 do 22 uhlíkov na diester (USA pat. 3 198 744), alkylénoxidované fenoly a ich deriváty (USA pat. 3 215 635), kopolyméry etylénoxidu s propylénoxidom (SLOVANIK 610 - vyrábaný v CHZWP, Nováky), kopolyméry etylénoxidu s propylén-

oxidom ďalej benzylované (USA pat. 3 334 147), propoxilovaný trimetylolpropán (USA pat. 3 078 236). Pre práce prostriedky ako odpeňovač sa doporučuje zlúčenina získaná propoxiláciou alebo butoxiláciou melamínu (NSR pat. 1 792 308). Známe sú účinné odpeňovacie zlúčeniny, ktoré sa obdržia reakciou alifatických aldehydov so stredným, alebo dlhým reťazcom 2-etylhexanolu a pentaerytritolu (Tenside Detergents, 14, 4, str. 180 - 185, 1977).

Všetky uvádzané odpeňovacie prostriedky majú svoje výhody, ale i nevýhody. Okrem drahých silikónových odpeňovačov medzi určité nevýhody patrí ich nízka účinnosť (produkty na báze oxyetylovaných kyselín a tálového oleja), slabá biologická rozložiteľnosť (kopolyméry etylénoxidu s propylénoxidom), surovinová závadnosť pre použitie v potravinárskom priemysle (alkylfenoly, aldehydy, trimetylolpropán, amíny), technologická náročnosť na prípravu (melamínové typy) a pod.

Uvedené nevýhody nemá odpeňovací prostriedok podľa tohto vynálezu, ktorý je na báze mono- a/alebo dialkylesterov kyseliny citrónovej s 8 až 18, s výhodou 12 až 14 atómami uhlíka v alkyle.

Esterifikácia sa prevádza známym spôsobom. Pre väčšiu názornosť uvádzame príklady prevedenia.

Príklad 1

Do trojhrdlej guľatej banky opatrenej miešadlom, teplomerom a násypkou sa naváži 208,1 g masného alkoholu o počte uhlíkov C_{12} až C_{15} . Pri teplote cca 80 až 90 °C sa pridá 2,1 g katalyzátora kyseliny p-toluénsulfónovej a obsah banky sa zohreje na 100 až 110 °C. Pri tejto teplote sa pridá 210,1 g kyseliny citrónovej - monohydrátu. Po pridaní celého množstva kyseliny citrónovej sa reakčná zmes mieša pri teplote 110 až 120 °C dovtedy, kým nie je homogenná. Vzniklá voda sa za vákua oddestiluje. Po oddestilovaní vody sa produkt zneutralizuje uhličitanom draselným. Reakčný produkt je v podstate monoester.

Príklad 2

Postup práce je podobný ako u príkladu 1, len syntéza je na diester kyseliny citrónovej. Z tohto dôvodu na prípravu esteru sa použije 416,2 g masného alkoholu o počte uhlíkov C_{12} až C_{15} a 210 g kyseliny citrónovej monohydrátu. Reakčný produkt je v podstate diester.

Príklad 3

Postup práce je podobný ako u príkladu 1, len syntéza je na triester kyseliny citrónovej. Z tohto dôvodu na prípravu esteru sa použije 624,3 g masného alkoholu o počte uhlíkov C_{12} až C_{15} a 210 g kyseliny citrónovej monohydrát. Reakčný produkt je v podstate triester.

Príklad 4

Pripravená je homogenná kvapalina pozostávajúca z 90 hmot. % diesteru kyseliny citrónovej s mastným alkoholom o počte uhlíkov C_{12} až C_{15} podľa príkladu č. 2 a s 10 % hmot. slnečnicového oleja.

Príklad 5

Pripravená je homogenná kvapalina pozostávajúca z 90 % hmot. diesteru kyseliny citrónovej s mastným alkoholom o počte uhlíkov C_{12} až C_{15} podľa príkladu č. 2 a s 10 hmot. % ricínového oleja.

Príklad 6

Pripravená je homogenná kvapalina pozostávajúca z 80 % hmot. diesteru kyseliny citrónovej s mastným alkoholom o počte uhlíkov C_{12} až C_{15} podľa príkladu č. 2 a s 20 % hmot. ricínového oleja.

Z uvedených esterov pripravených podľa príkladu 1 až 3 sa stanoví odpeňovacia účinnosť. Ako penotvorná zložka sa použije alkyltetraglykolétersulfát sodný o obsahu účinnej zložky 35 hmot. %, z ktorého sa pripraví základný roztok v destilovanej vode o koncentrácii 1 g.l^{-1} . Penivosť sa stanovuje v odmernom valci o obsahu 500 ml pri lab. teplote tým spôsobom, že do valca sa naleje 100 ml základného roztoku peniča a po uzavretí valca zábrusovou zátkou sa pootáča valcom o 180° a späť po dobu 1 minúty celkove 50 krát. Po uplynutí 1 minúty od ukončenia speňovania meria sa výška peny a výška nespeneného roztoku. Penivosť v % sa vypočíta zo vzorca

$$P = \frac{a \cdot 100}{b}$$

kde a je výška peny v cm,

b je výška nepenivého roztoku v cm a

P je penivosť v percentách.

Po stanovení penivosti základného roztoku sa stanoví peniaca účinnosť odpeňovacieho prípravku tým istým spôsobom ako základného roztoku len k 100 ml základného roztoku sa pridá 0,02 g odpeňovacieho prostriedku. Pozoruje sa zníženie penivosti. Čím je penivosť nižšia, tým je odpeňovací prostriedok účinnejší. Tento spôsob stanovenia odpeňovacej účinnosti i keď nie je najpresnejší, stačí k posúdeniu, či látka má odpeňovaciu účinnosť. Na presné stanovenie možno použiť metódu podľa Ross-Millesa.

Výsledky odpeňovacej účinnosti vzorkov pripravených podľa príkladu 1 až 6.

Prípravok	penivost' (%)
základný roztok	276
príklad č. 1	51
príklad č. 2	19,6
príklad č. 3	165
príklad č. 4	31,5
príklad č. 5	15,8
príklad č. 6	10,6
ricínový olej	290

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Odpeňovací prostriedok, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že je tvorený mono- a/alebo dialkylesterom kyseliny citrónovej s 8 až 18, s výhodou 12 až 14 atómami uhlíka v alkyle.

2. Odpeňovací prostriedok podľa bodu 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že obsahuje prídavok 5 až 35 % hmot. netoxického rozpúšťadla, s výhodou rastlinných olejov.