



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

253000
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 11 D 3/38

(22) Prihlášené 06 02 86

(21) (PV 843-86.A)

(40) Zverejnené 12 03 87

(45) Vydané 15 10 88

(75)

Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc., člen korešpondent SAV,
PARTIZÁNSKE, POLIEVKA MILAN ing. CSc., RENDKO TIBOR ing.,
PRIEVIDZA, UHLÁR LADISLAV ing., DIVIACKA NOVÁ VES,
MAŤAŠ JÁN ing., BREZNO, JUREČEKOVÁ EMÍLIA ing., PRIEVIDZA

(54) Odpeňovač

1

2

Odpeňovač na báze syntetických kyslíkatých organických zlúčenín alebo ich zmesí s uhľovodíkmi pozostáva z 0,5 až 100 % najmenej jedným alifatickým alkoholom C₁ až C₁₀ z 30 až 100 % zesterifikovaného a/alebo preesterifikovaného vedľajšieho produktu z procesu oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol a cyklohexanón. Jeho číslo kyslosti je 0,1 až 15 mg KOH/g, číslo zmydelnenia 100 až 500 mg KOH. Pri zmesi kyslíkatých organických zlúčenín s uhľovodíkmi, tieto (uhľovodíky o mólovej hmotnosti 140 až 1 000 gramov mol⁻¹ tvoria ropné frakcie, ako petrolej, ľahký plynový olej a oligoméry alkénov C₃ až C₅) v odpeňovači môžu tvoriť až 99 %. Využitie má hlavne v chemickom a celulózárensko-papierenskom priemysle i v biotechnologických procesoch.

Vynález sa týka odpeňovača na báze syntetických kyslíkatých organických zlúčenín alebo ich zmesí s uhľovodíkmi, účinných na potlačenie peny, resp. odpeňovanie ako vodných, tak aj nevodných prostredí, ako aj spôsobu jeho výroby s využitím vedľajšieho produktu z petrochemickej výroby.

Z prípravkov na potlačenie tvorby peny sú v zásade známe dva typy: rozrážače peny a inhibítory tvorby peny. Z prípravkov prvého typu možno uviesť dietyléter, alkoholy a vodnú paru. Niektoré slabé povrchovoaktívne látky, ktoré penia len v zriedenom roztoku (amylalkohol), pôsobia ako rozrážače peny pri aplikácii na mydlové peny a peny z vlasných zriedených roztokov. Inhibítom penenia je napr. metanol. Sám nepení a tiež inhibuje penenie zriedeného roztoku tenzidu. Povrch kvapaliny sa pritom zaplaví vysokou koncentráciou rýchlo difundujúcich molekúl a každé zvýšenie povrchového napätia sa rýchlo anuluje.

Je tiež známe, že účinnéjšie a univerzálnejšie ako rozpustné odpeňovače sú materiály na báze silikónových olejov, ktoré sú vo vode nerozpustné a majú nízke povrchové napätie. Pre inhibovanie penenia sa najčastejšie používa ich emulzia alebo roztok. Ďalej polyfluorované uhľovodíky sa používajú ako cenné odpeňovače pre mazacie oleje, lebo majú povrchové napätie veľmi nízke (10 mNm^{-1}). V závislosti od príčiny vytvorenia peny, či druhu peny sa používajú rôzne typy odpeňovačov.

Tak, v celulózárensko-papierenskom priemysle sa často používajú odpeňovače kombinované s emulgátorom a uhľovodíkom (USA pat. 3 935 121). Pri odpeňovaní sulfitových výluhov sú účinné odpeňovače na báze zmydelneného etylén-vinylacetátového kopolyméru spolu so živočísnymi olejmi a polyetylénglykoldioleátom (USA patent 3 893 941). Pre odpadné vody z papierenského priemyslu sú ďalej známe (USA pat. 3 215 635) odpeňovače pozostávajúce z etoxylovaných masných kyselín, etoxylovaných alkylfenolov v zmesi s nízkomolekulovými alkoholmi. Mnohé vodné systémy, ktoré bežne penia, dajú sa odpeňovať s malým množstvom etoxylovaného ricínového oleja a jeho hydrogenátu a tiež s propoxylovanými parciálne zmydelnenými olejmi (USA pat. 3 180 836). Odpeňovacia účinnosť je známa (USA pat. 3 697 438) aj u esterov polyglykolov s kyselinou olejovou a v zmesi s alkoholmi C_{16} až C_{18} , propylénglykolom, izopropylalkoholom a minerálnym olejom [Tichomirov V. K.: Peny, Teória i praktika ich polúčeníja i razrušenijsa, „Chimija“, Moskva (1980)].

Uvedené a ďalšie známe odpeňovače sú často zložité systémy, pripravujú sa z technicky ťažkodostupných a tým aj drahých surovín. Nie sú všeobecne aplikovateľné, resp. na niektoré typy pien málo účinné. Tieto nedostatky sčasti sa odstraňujú riešením podľa tohto vynálezu.

Podľa tohto vynálezu sa jedná o odpeňovač na báze syntetických kyslíkatých organických zlúčenín alebo ich zmesí spolu s uhľovodíkmi, tvorený najmenej jedným alifatickým alkoholom C_1 až C_{10} z 30 až 100 % zesterifikovaného a/alebo preesterifikovaného vedľajšieho produktu izolovaného ako destilačný zvyšok zo stupňa hydrolýzy procesu oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol a cyklohexanón, pričom číslo kyslosti je v rozsahu 0,1 až 15 mg KOH/g, číslo zmydelnenia 200 až 500 mg KOH/g a teplota varu nad $90^\circ\text{C}/101 \text{ kPa}$ a číslo zmydelnenia 200 až 500 mg KOH/g a zvyšok do 100 % tvorí najmenej jeden uhľovodík o mólovej hmotnosti 140 až $1000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, prípadne s prísadou známeho odpeňovača.

Odpeňovač podľa tohto vynálezu možno vyhobiť najmä tak, že 1 hmot. časť vedľajšieho produktu z procesu oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol a cyklohexanón, izolovaný spravidla ako destilačný zvyšok zo stupňa hydrolýzy, zbavený časti vody a prípadne tiež solí kovov, o čísle kyslosti 100 až 350 mg KOH/g, čísle zmydelnenia 250 až 480 mg KOH/g sa esterifikuje a/alebo preesterifikuje 0,3 až 2 hmot. časťami najmenej jedného alifatického alkoholu C_1 až C_{10} , pričom po oddelení 30 až 100 % reakčnej vody a neskonvertovaného alkoholu alebo alkoholov a nízkoprécich podielov, s výhodou s teplotou varu 90 až 170°C , je surový produkt odpeňovača alebo až po ďalšom rozdelení na frakcie, sú jednotlivé frakcie, s výhodou frakcia s teplotou varu nad 400°C , počítané na atmosférický tlak, alebo sa formulujú spolu s uhľovodíkmi a prípadne s ďalšími komponentmi.

Výhodou odpeňovača alebo komponentu odpeňovača podľa tohto vynálezu je dobrá odpeňovacia účinnosť, najmä však výrazný synergický odpeňovací účinok organickej kyslíkatej zložky v kombinácii s uhľovodíkmi, hlavne s oligomérmi propylénu a surovínová dostupnosť. Pritom spôsob jeho výroby možno uskutočňovať na bežnom esterifikačnom zariadení nekatalytickou alebo katalytickou esterifikáciou i preesterifikáciou.

Vedľajší produkt z procesu oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol a cyklohexanón, izolovaný ako destilačný zvyšok (MEK) zbavený časti vody z hydrolyzačnej kolóny výrobne cyklohexanolu, resp. cyklohexanónu, máva číslo kyslosti v rozsahu 100 až 350 mg KOH/g, najčastejšie však $250 \pm 30 \text{ mg KOH}$ na gram; číslo zmydelnenia 250 až 480 mg KOH/g, najčastejšie však $400 \pm 30 \text{ mg KOH}$ na gram; vody 4 až 10 % hmot.; brómové číslo 10 až 30 g Br/100 g hydroxylové číslo 5 ± 2 % hmot. OH. Spravidla obsahuje pod 0,02 % hmot. kobaltu vo forme solí kobaltu, ktorých sa môže zbaviť obvyklými fyzikálno-chemickými metódami.

Esterifikácia, resp. preesterifikácia sa uskutočňuje najmenej jedným alifatickým al-

koholom C₁ až C₁₀. Vhodnejšie sú alifatické alkoholy C₆ až C₈, pričom možno využiť aj zmesi alkoholov C₄–C₅, ktoré takisto vznikajú ako vedľajší produkt v procese výroby cyklohexanolu a cyklohexanónu (produkt z kolóny FK 102). Ďalej individuálne alkoholy a zmesi alkoholov z oxoprocessu.

Esterifikáciu možno uskutočňovať nekatalyticky, alebo katalyticky za použitia obvyklých katalyzátorov esterifikácie a preesterifikácie. Vhodné je využívať „ansolvokyseliny“, či tuhé suspendované katalyzátory, nielen z hľadiska ich účinnosti, ale aj ľahkého odstraňovania zo surového produktu esterifikácie a preesterifikácie. Pre nekatalytickú esterifikáciu je spravidla zapotreby vyššia teplota a tlak. Na vynášanie esterifikačnej vody je vhodné používať prídavky látok, tzv. vynášačov vody, s ktorými voda vytvára azeotrop (zmesi xylénov ap.).

Vhodné je odstrániť tiež všetok neskonvertovaný alifatický alkohol, i ďalšie predné podiely, prípadne aj prímеси cyklohexanolu, ktoré sa získajú preesterifikáciou. Surový produkt má už ako taký odpeňovací účinok, najmä však v kombinácii s uhľovodíkmi. Vyššiu účinnosť majú spravidla vyšševrúce frakcie, najmä destilačný zvyšok a zvlášť v kombinácii s oligomérmi propylénu s priemernou mólovou hmotnosťou 450 až 800 g . mol⁻¹.

K uhľovodíkom podľa tohto vynálezu patria individuálne nasýtené alebo nenasýtené hlavne alifatické a nafténické uhľovodíky, prípadne tiež s prímесami arómatov. Najčastejšie však ropné frakcia a z nich najmä petrolejová frakcia, či frakcia ľahkého, ale aj ťažkého plynového oleja. Potom syntetické uhľovodíky, najmä však oligoméry, kooligoméry, či nízkomolekulové polyméry a kopolyméry propylénu, alkénov a diénov C₄ a C₅, ďalej produkty vzniknuté termickým štiepením makromolekulových látok, ako aj hydrogenoýzou makromolekulových látok i vyšších uhľovodíkov, napr. vákuových destilátov ropy a p. Okrem toho možno využiť aj hydrogenované oligoméry uvedených alkénov a diénov C₃ až C₅.

Odpeňovač alebo komponent odpeňovača podľa tohto vynálezu možno kombinovať aj so známymi odpeňovačmi, aditívať emulgátormi, ďalej ho možno rafinovať, sfarbovať, či parfumovať. Najvhodnejšie sa vyrába diskontinuálne, ale spôsob jeho výroby možno uskutočňovať aj polokontinuálne a nepretržite. Ďalšie podrobnosti formulácie odpeňovača, účinnosti, ako aj jeho výroby sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Do trojhrd'ej banky opatrenej miešadlom, esterifikačným nadstavcom a teplomerom sa naváži 675 g 2-etylhexanolu a 1 000 g vedľajšieho produktu z oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol a cyklohexanón, izo-

lované ako destilačný zvyšok zbavený časti vody z hydrolyzačnej kolóny výrobné cyklohexanolu, resp. cyklohexanónu, označovaného obvykle ako MEK s týmito parametrami: číslo kyslosti = 253,8 mg KOH/g; číslo zmydelnenia = 403,7 mg KOH/g; brómové číslo = 21,8 g Br/100 g; vody = 6,1 % hmot.; OH₃₀ = 4,32 % hmot.; Co = 0,01 % hmot.; hustota pri 30 °C (d₄) = 1 086 kg . m⁻³; dynamická biskozita pri 30 °C = 124,4 mPa . s. Ďalej 5 g katalyzátora (tetrabutylitanát alebo oxid antimonitý), pričom esterifikácia a preesterifikácia sa uskutočňuje počas 10 h. Vzniká 149 g vody, 133 g organickej vrstvy a 1 345 g surového produktu, z ktorého sa oddestiluje 344 g 2-etylhexanolovej frakcie, pričom hmotnosť získaného surového esteru je 993 g (SE). Potom 900 g z tohto surového esteru sa destiluje na molekulovej destilácii, resp. molekulovej odparke pri tlaku 6 Pa a teplote 250 až 300 °C sa oddestiluje 15 % hmot. ako 1. olejová frakcia (SE 1. frakcia).

Analýzou tejto frakcie vychádza: číslo kyslosti = 2,3 mg KOH/g; číslo zmydelnenia = 262,5 mg KOH/g; brómové číslo = 16,7 g Br/100 g; OH = 1,6 % hmot.; hustota pri 20 °C (d₄²⁰) = 946 kg . m⁻³. Priemerná mol. hmotnosť = 264 g . mol⁻¹. Potom sa pri teplote 305 až 320 °C/6 Pa jima celkom 45 % 2. olejovej frakcie (z nástreku) (SE 2. frakcia) tohto zloženia: číslo kyslosti = 1,7 mg KOH/g; číslo zmydelnenia = 308,1 mg KOH/g; číslo brómové = 10,4 g Br/100 g; OH = 0,9 % hmot.; hustota pri 20 °C = 978 kg . m⁻³; priemerná mol. hmotnosť = 372,5 g . mol⁻¹.

Destilačný zvyšok (SE zvyšok) má číslo kyslosti = 2,8 mg KOH/g; číslo zmydelnenia = 368,8 mg KOH/g; brómové číslo = 21,0 g Br/100 g; OH = 1,0 % hmot.; hustotu pri 20 °C (d₄²⁰) = 1 034,0 kg . m⁻³ a kinemat. viskozitu 1 353 mm² . s⁻¹.

Skúša sa odpeňovacia účinnosť jednotlivých frakcií samotných ako aj v kombinácii s uhľovodíkmi, resp. oligomérmi propylénu (propylénový olej K-1 000) a petrolejovou frakciou (petrolej). Propylénový olej K-1 000 (pPropyloil K-1 000) má primeranú mol. hmotnosť = 469 g . mol⁻¹; teplota tuhnutia = -25 °C; na 1 molekulu pripadá priemerne 1,5 až 1,6 dvojitej väzby.

Odpeňovacia účinnosť jednotlivých vzoriek odpeňovačov sa stanoví tak, že penivosť štandardnej vzorky sa porovnáva s penivosťou štandardnej vzorky s pridaným odpeňovačom. Tak 100 cm³ vodného roztoku štandardného laurylsíranu sodného (aniónový tenzid) o koncentrácii 0,1 % hmot. (1 gram . dm⁻³) alebo polyetoxylovaných primárných alkoholov C₁₂ až C₁₄ s 9 mólmí etylénoxidu (neiónový tenzid) podobnej koncentrácie sa opatrne vleje do odmerného valca o objeme 500 cm³ a uzavrie zábrusovou zátkou. Štandardný roztok sa speňuje preklápaním valca o 180 °C a späť päťdesiat-

krát počas 1 min pri teplote $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Meria sa výška peny a výška nespeneného roztoku po uplynutí 1 min od ukončenia speňovača.

Potom penivosť štandardu Pš (%) sa počíta zo vzťahu $Pš = \frac{a}{b} \cdot 100$, v ktorom a = výška peny (cm) b = výška nespeneného roztoku (cm). Odpeňovacia účinnosť sa stanoví tým istým postupom ako štandardného roztoku, ale k 100 cm^3 štandardného roztoku sa pridá 1 (0,02 g) alebo 3 kvapky (0,06 g) odpeňovačov a stanoví Po (penivosť zmesi štandardného roztoku a odpeňovača). Odpeňovacia účinnosť sa napo-

kon vyčíslí z grafu závislosti penivosti (%) na odpeňovacej účinnosti, pričom na os x sa nanesie odpeňovacia účinnosť (%) od 100 do 0 a na os y penivosť (%) štandardného roztoku. V priesečníku uhlopriečky sa odčíta % odpeňovacej účinnosti, pričom sa za konečný výsledok berie aritmetický priemer troch meraní. Formulácie odpeňovača z jednotlivých komponentov sa robí pri teplote $30 \pm 5^\circ\text{C}$.

Zloženie jednotlivých odpeňovačov, ako aj ich odpeňovacia účinnosť na neiónový (neionogenný), ale aj aniónový tenzid je zrejmä z tabuľky 1.

Tabuľka 1

Zloženie odpeňovača komponent	Odpeňovacia účinnosť (%) na:				
	množstvo (% hm.)	neiónový tenzid 1 kvapka	3 kvapky	aniónový tenzid 1 kvapka	3 kvapky
1	2	3	4	5	6
SE	100	10,5	18	8	14
SE 1. frakcia	100	28	39	33	38
SE 2. frakcia	100	20	39	7	6,5
SE zvyšok	100	93	93	59	66
SE	20	60	71	20,8	35
Polypropylénový olej K 1 000	80				
SE	10	42	54	36,5	32,5
Polypropylénový olej K 1 000	90				
SE	5	49	56	22	40
Polypropylénový olej K 1000	95				
SE 1. frakcia	20	48	53	80	77,5
Polypropylénový olej K 1000	80				
SE 1. frakcia	90	45	50	87	89
Polypropylénový olej K 1 000	10				
SE 1. frakcia	5	40	59	88,5	90,5
Polypropylénový olej K 1 000	95				
SE 2. frakcia	20	44,5	61,5	92,5	94
Polypropylénový olej K 1 000	80				
SE 2. frakcia	10	38	51	94,5	95
Polypropylénový olej K 1 000	90				
SE 2. frakcia	5	36,5	42,5	95	96,5
Polypropylénový olej K 1 000	95				
SE 2. frakcia	50	30	47	86	84,5
Petrolej	50				
SE	50	39,5	55	88,5	100
Petrolej	50				
SE zvyšok	20	54	73	71	76
Polypropylénový olej K 1 000	80				
SE zvyšok	5	54	72	79,5	89,5
Polypropylénový olej K 1 000	95				
SE zvyšok	2,5	79,5	69	65,5	92,5
Polypropylénový olej K 1 000	97,5				
SE zvyšok	50	61	67	94,8	98
Polypropylénový olej K 1 000	50				
SE zvyšok	80	80	82,5	55,4	58
Petrolej	20				

Príklad 2

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len na formuláciu odpeňovačov pri teplote

$40 \pm 5^\circ\text{C}$ sa použijú ešte ďalšie komponenty. Dosiahnuté výsledky sú zhrnuté v tabuľke 2

Tabuľka 2

Zloženie odpeňovača komponent	množstvo {%} hmot.	Odpeňovacia účinnosť (%) na:			
		neiónový tensid		aniónový tensid	
		1 kvapka	3 kvapky	1 kvapka	3 kvapky
1	2	3	4	5	6
SE zvyšok	10	14	28,5	39	44
Petrolej	90				
SE zvyšok	50				
Polypropylénový olej K 1 000	49	100	100	89	69
Kyselina stearová (stearín)	1				
SE zvyšok	50				
Polypropylénový olej K 1 000	49	96	100	100	100
Monoetanolamid kys. stearovej	1				
SE zvyšok	80				
Polypropylénový olej K 300	19	85	91	89	94,6
Kyselina stearová (stearín)	1				
SE zvyšok	80				
Petrolej	19	52	85,5	88	95
Kyselina stearová (stearín)	1				
SE zvyšok	80				
Petrolej	17,5	51,5	85,5	65	87
Kyselina stearová (stearín)	2,5				

Príklad 3

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len na 1 000 g vedľajšieho produktu z oxidácie cyklohexánu sa miesto 675 g 2-etylhexanolu naváži 385 g n-butanolu. Získa sa 823 g surového esteru, ktorý v množstve jednej kvapky má neiónový tensid odpeňo-

vaciu účinnosť 32 % a na aniónový tensid 34 %. Avšak naformulovaný odpeňovač s obsahom 20 % hmot. uvedeného surového esteru a 80 % hmot. polypropylénového oleja K 1 000 má odpeňovaciu účinnosť za porovnateľných podmienok na neiónový tensid 53 % a na aniónový 88 %.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Odpeňovač na báze syntetických kyslíkatých organických zlúčenín alebo ich zmesí spolu s uhľovodíkmi, vyznačujúci sa tým, že je tvorený najmenej jedným alifatickým alkoholom C_1 až C_{10} z 30 až 100 % zesterifikovaného a/alebo preesterifikovaného vedľajšieho produktu izolovaného ako destilačný zvyšok zo stupňa hydrolýzy procesu oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol a cyklohexanón, pričom číslo kyslosti je v rozsahu 0,1 až 15 mg KOH/g, číslo zmydel-

nenia 200 až 500 mg KOH/g a teplota varu nad 90 °C/101 kPa.

2. Odpeňovač podľa bodu 1, vyznačený tým, že v zmesi kyslíkatých organických zlúčenín a uhľovodíkov je najmenej jeden uhľovodík o mólovej hmotnosti 140 až 1 000 g. mol^{-1} , s výhodou ropné frakcie, ako petrolejová frakcia, ľahký plynový olej a/alebo oligoméry alkénov C_3 až C_{20} , s výhodou oligoméry propylénu, v množstve až do 99,5 perc.