



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

210216

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 27 12 79

(21) PV 9347-79

(51) Int. Cl.³ C 11 D 1/66

(40) Zverejnené 30 04 81

(45) Vydané 30 08 82

(75)

Autor vynálezu

MISTRÍK EDMUND JURAJ prof. ing. CSc., NOVÁKY a

RENDKO TIBOR ing., PRIEVIDZA

(54) Spôsob výroby neiónových povrchovoaktívnych látok z tálového oleja

Vynález sa týka technológie výroby povrchovoaktívnych látok. Vychádza z tálového oleja a etylénoxidu. Povrchovoaktívna látka sa získa oxyetyláciou tálového oleja, ktorý sa pred oxyetyláciou rafinuje a hydrogenuje. Rafinácia sa uskutočňuje katalytickou hydrogenáciou oleja v roztoku, hydrogenácia sa vykonáva za zvýšenej teploty, zvýšeného tlaku v prítomnosti hydrogenačného katalyzátora. Takto upravený tálový olej sa oxyetyluje v prítomnosti alkaliokého katalyzátora, čím sa získa neiónová povrchovoaktívna látka, vhodná na použitie ako prací prostriedok.

Vynález popisuje spôsob výroby neiónových povrchovoaktívnych látok oxyetyláciou rafinovaného oleja.

Tálový olej obsahuje zmes vyšších alifatických a živočných kyselín a je preto vhodnou surovinou pre prípravu neiónových povrchovoaktívnych látok. Surový tálový olej obsahuje malé množstvo metylmerkaptánu a dimetylsulfidu, čo spôsobuje jeho nepríjemný zápach. K príprave tenzidov sa používa tálový olej destilovaný a rafinovaný. Často však ani úprava tálového oleja rafináciou a destiláciou nestačí na úplné odstránenie zápachu. Príprava emulgátorov a dispergátorov oxyetyláciou tálového oleja je známa (Brit. pat. 705 117). V ČSSR sa vyrába z tálového oleja emulgátor s malou penivosťou a odpeňovač (Blažej A. a kol.: Tenzidy, Alfa Bratislava, 1977, str. 128). Oxyetylovaný tálový olej sa môže použiť na pranie napr. v zmesi s alkylarylsulfonátom (Brit. pat. 467 571) alebo s oxyetylovaným terc. dodecylmerkaptánom (USA pat. 2 572 805).

Jedným zo spôsobov modifikácie tálového oleja je hydrogenácia, ktorou sa dosiahne okrem nasýtenia dvojitých väzieb a redukcie karboxylových skupín na alkoholické aj jeho odsírenie. Najlepšie výsledky sa dosahujú dvojstupňovou hydrogenáciou (USA pat. 2 727 885), pri ktorej sa tálový olej najprv hydrogenuje v prítomnosti katalyzátora Raneyovho niklu, pri teplote 120 až 300 °C a tlaku vodíka 0,7 MPa. Po oddelení použitého katalyzátora sa druhý stupeň hydrogenácie robí v prítomnosti meďnato-chromitého katalyzátora pri teplote 260 °C a tlaku 35 MPa.

Nevýhodou známych postupov prípravy povrchovoaktívnych látok z hydrogenovaného tálového oleja je zložitý a ekonomicky náročný postup dvojstupňovej tlakovej hydrogenácie, ktorá predchádza oxyetylácii. Okrem toho získané produkty sú sfarbené a zapáchajú.

Podľa vynálezu sa spôsob prípravy neiónových povrchovoaktívnych látok z tálového oleja uskutočňuje dvojstupňovou hydrogenáciou, v druhom hydrogenačnom stupni v prítomnosti niklového a/alebo meďnato-chromitého katalyzátora pri tlaku vodíka 30 až 35 MPa a teplote 250 až 350 °C a oxyetyláciou produktu hydrogenácie za prídavku alkalického katalyzátora, so 4 až 20 mólmí etylénoxidu, počítané na priemernú molekulovú hmotnosť. V prvom hydrogenačnom stupni sa tálový olej zriedi alifatickými alkoholmi, alebo parafinickým, alebo naftenickým, alebo aromatickým rozpúšťadlom, v pomere na hmotový diel tálového oleja 0,5 až 3 dielov a hydrogenačne sa rafinuje vodíkom za atmosférického tlaku, v prítomnosti niklového katalyzátora v množstve 2 až 15 % hmot., najvýhodnejšie 8 až 10 %, počítané na tálový olej, pri 40 až 80 °C, po dobu 3 až 8 hodín, s výhodou s katalyzátorom Raneyovho typu, ktorý obsahuje adsorbovaný a viazaný vodík.

Výhodou postupu podľa vynálezu je, že prvý stupeň tlakovej hydrogenácie podľa bežne vykonávaných spôsobov sa nahradí rafináciou za atmosférického tlaku s použitím vodíka, v prítomnosti hydrogenačného niklového katalyzátora. Spôsob hydrogenačnej rafinácie podľa vynálezu využíva najmä vodík viazaný v katalyzátore. Dosahuje sa tým predovšetkým odsírenie tálového oleja, čo usnadňuje jeho spracovanie v druhom stupni

hydrogenácie. Získaný produkt má brómové číslo 0,2 - 2 g Br₂/100 g, čo poukazuje na nasýtenie dvojitých väzieb. Z produktu hydrogenácie pripravené neiónogenne tenzidy sú bezfarebné a nezapáchajú, čo dovoľuje ich použitie aj pri veľmi náročných aplikáciách, napr. v kozmetike. Vyšší účinok postupu podľa vynálezu dokazuje aj vyššia práca účinnosť tenzidov v neutrálnom prostredí, za prídavku chloridu sodného.

Spôsob výroby neiónových tenzidov podľa vynálezu je ekonomicky výhodnejší ako známe dvojstupňové tlakové postupy, nakoľko celkové náklady na 1. stupeň hydrogenácie sú nižšie ako u tlakových postupov.

Príklad 1

V 2 l banke opatrenej spätným chladičom sa za miešania zahrieva v prúde vodíka zmes 340 g destilovaného tálového oleja, 500 g etylalkoholu, 30 g niklového katalyzátora podľa Raneya. Rafinačná hydrogenácia sa uskutočňuje pri teplote reakčnej zmesi 50 °C a trvá 4 hodiny. Po schladení produktu sa katalyzátor oddelí filtráciou a etylalkohol sa oddestiluje. Získa sa 345 g rafinovaného tálového oleja.

Rafinovaný tálový olej sa naplní spolu so 40 g meďnato-chromitého katalyzátora do 1 l autoklávu. Pridá sa vodík na tlak 5 MPa a autokláv sa vyhreje na teplotu 280 °C. Po dosiahnutí tejto teploty sa upraví tlak vodíka na 30 MPa a za týchto podmienok trvá reakcia 8 hodín. Po ochladení autoklávu na 70 °C sa reakčný produkt filtruje na ohrievanom filtri. Výtťažok hydrogenovaného oleja je 348 g.

Oxyetylácia sa vykonáva v tlakovom nerezovom autokláve opatrenom miešadlom v inertnom prostredí. 348 g dvojstupňovo rafinovaného tálového oleja reaguje pri maximálnej teplote 140 °C v prítomnosti 0,35 g NaOH s etylénoxidom, pridávaným do reakčnej zmesi po častiach. Celkove sa pridá do reakcie 12 mólov etylénoxidu na mól tálového oleja. Pracuje sa pri tlaku 0,3 MPa. Po ukončení reakcie sa získa tuhý biely produkt bez zápachu, ktorý už netreba bieliť ani rafinovať.

Príklad 2

Prvý stupeň - rafinačná hydrogenácia tálového oleja bez prítomnosti vodíka - sa robí rovnako ako v príklade 1. Použije sa 40 g katalyzátora na 340 g tálového oleja, reakcia trvá 8 hodín pri teplote 60 °C. Získa sa 350 g produktu.

Druhý stupeň hydrogenácie sa robí podobne ako v príklade 1. Do autoklávu sa naplní 350 g rafinovaného tálového oleja, 50 g meďnato-chromitého katalyzátora a vodík sa pripustí na tlak 20 MPa. Reakcia prebehne pri tlaku 35 MPa, teplote 310 °C za 8 hodín. Výtťažok je 357 g.

Hydrogenovaný tálový olej sa oxyetyluje postupom ako v príklade 1. Reakcia sa uskutočňuje pri maximálnej teplote 150 °C, tlaku 0,3 MPa v prítomnosti 0,2 % hmot. NaOH.

Po adícii 10 mólov etylénoxidu na mól tálového oleja je reakcia skončená. So získaným produktom sa previedli skúšky práce účinnosti, výsledky sú uvedené v tabuľke 1. V tabuľke je porovnávaná práca účinnosť produktu vyrobeného z nehydrogenovaného tálového oleja (TO) a produktu, vyrobeného z rafinovaného tálového oleja (HTO) pri 80 °C. Vidieť, že tenzid, pripravený z hydrogenovaného oleja má lepšiu prácu účinnosť:

Tabuľka 1

Označenie vzorky	Teplota prania (°C)	Text. materiál	Prídavok elektrolytu (g/l)		
			Na ₂ CO ₃ 2,0	NaCl	
				0,5	1,0
HTO	80	PES/VS	71	78	72
TO	80	PES/VS	80	74	58

Poznámka: (PES - polyesterová tkanina, VS - viskozová tkanina)

Príklad 3

Rafinačná hydrogenácia sa uskutočnila rovnakým postupom ako v príklade 1. Použilo sa 40 g niklového katalyzátora, 340 g destilovaného tálového oleja. Reakcia trvala pri teplote 60 °C 6 hodín. Získalo sa 344 g produktu.

Hydrogenácia prebiehala ako v príklade 1. V autokláve sa hydrogenoval 344 g rafinovaného tálového oleja v prítomnosti 50 g meďnato-chromitého katalyzátora, pri teplote 290 °C a tlaku 35 MPa. Výťažok hydrogenovaného oleja bol 348 g.

Oxyetylácia sa uskutočnila ako v príklade 1. Reakčná teplota bola 140 °C, tlak 0,3 MPa použilo sa 8 mólov etylénoxidu na mól tálového oleja a 0,1 % hmot. KOH. Získaný produkt mal veľmi dobrú prácu účinnosť, bol bez farby a zápachu.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob prípravy neiónových povrchovoaktívnych látok z tálového oleja dvojstupňovou hydrogenáciou, v druhom hydrogenačnom stupni v prítomnosti niklového a/alebo meďnato-chromitého katalyzátora pri tlaku vodíka 30 až 35 MPa a teplote 250 až 350 °C a oxyetyláciou produktu hydrogenácie, za prídavku alkalického katalyzátora, so 4 až 20 mólmí etylénoxidu, počítané na priemernú molekulovú hmotnosť, vyznačujúci sa tým, že v prvom hydrogenačnom stupni sa tálový olej zriedi alifatickými alkoholmi, alebo parafinickým, alebo naftenickým, alebo aromatickým rozpúšťadlom, v pomere na hmotnostný diel tálového oleja 0,5 až 3 dielov a hydrogenačne sa rafinuje vodíkom za atmosferického tlaku, v prítomnosti niklového katalyzátora, v množstve 2 až 15 % hmot., najvýhodnejšie 8 až

10 %, počítané na tálový olej, pri 40 až 80 °C, po dobu 3 až 8 hodín, s výhodou s katalyzátorom Raneyovho typu, ktorý obsahuje adsorbovaný a viazaný vodík.