

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

258732
(11) (B1)

[51] Int. Cl.⁴
C 11 D 1/83

(22) Prihlášené 10 11 86
(21) (PV 8126-86.M)

(40) Zverejnené 15 01 88

(45) Vydané 15 01 89

(75)

Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc., člen korešpondent SAV,
PARTIZÁNSKE, ILAVSKÝ JÁN prof. ing. DrSc., BRATISLAVA,
POLIEVKA MILAN ing. CSc., NOVÁK LADISLAV ing. CSc.,
ORSÁG ŠTEFAN ing., PRIEVIDZA, STARČOK MILAN ing., NEMECKÁ

(54) Hydrofilný odpeňovač

1

2

Hydrofilný odpeňovač pozostáva z 55 až 98 % hmot. dietylenglykolu až polyetylén-glykolov s priemernou mólovou hmotnosťou do 1500 g.mól⁻¹ a 2 až 45 % hmot. najmenej jednej alifatickej karboxylovej kyseliny C₄ až C₂₄ a/alebo vedľajšieho produktu z výroby cyklohexanolu a cyklohexanónu oxidáciou cyklohexánu a prípadne pomocných látok. Odpeňovač je vhodný najmä na odpeňovanie v prospech celulózarensko-papierenského priemyslu, v kuželužstve a v ďalších výrobných procesoch, v ktorých vzniká pena predvážne vo vodných prostrediach.

Vynález sa týka hydrofilného odpeňovača na báze kyslíkatých organických zlúčenín, prípadne s prísadou pomocných látok, ktorý sa technicky ľahko formuluje s využitím predovšetkým petrochemických surovín a medziproduktov.

Dávnejšie sú známe odpeňovače na báze kyslíkatých organických zlúčenín, ako parciálne esterifikovaných polyolov (USA pat. 3 235 498), ďalej odpeňovače na báze kyseliny akrylovej a metakrylovej (USA pat. 3 458 567). K technicky dostupným patria aj produkty polyadície etylénoxidu s kyselinou olejovou, kyselinou abietovou ako aj kyselinami talového oleja, pričom sa nezriedka kombinujú s organokremičitými zlúčeninami (USA pat. 2 991 248, 3 235 501 a 3 235 502). Ich nedostatkom je však pomerne nízka odpeňovacia účinnosť. Významné, ale nákladné sú odpeňovače na báze organokremičitých zlúčenín, ako polymetylsiloxán, polyetylsiloxán a iné [Tichomirov V. K.: Peny, „Chimija“, Moskva (1983)].

Pomerne rozšírené sú odpeňovače na báze polykomponentných zmesí (USA pat. 2 923 687, 3 180 836, 3 697 438 a čs. autorské osvedčenie 183 982), v ktorých významnými zložkami sú vyššie mastné kyseliny, rastlinné i minerálne oleje a produkty polyadície alkylénoxidov na vyššie mastné kyseliny alebo alkoholy, ďalej estery polyglykolov s kyselinou olejovou a v zmesi s alkoholmi C_{16} až C_{18} , propylénglykolom a izopropylalkoholom. Ich nedostatkom je potreba širokého sortimentu látok, pričom niektoré sú i toxické, ale odpeňovacia účinnosť finálnych odpeňovačov nie je vysoká. Naproti tomu pomerne vysokú odpeňovaciu účinnosť na peny vytvárané hlavne neiónovými a aniónovými povrchovoaktívnymi látkami a zvlášť v hydrofóbných sústavách má odpeňovač na báze 50 až 99 % hmot. uhľovodíkov a 1 až 20 % hmot. alifatických kyselín (čs. autorské osvedčenie 232 390). Má však o poznanie nižšiu účinnosť na peny vytvárané pôsobením kationaktívnych tenzidov, ako aj pri likvidácii pien v hydrofilných sústavách. Navyše je zapotreby ďalej rozšíriť sortiment odpeňovačov na báze surovínove a technicky ľahko dostupných medziproduktov.

Podľa tohto vynálezu hydrofilný odpeňovač na báze kyslíkatých organických zlúčenín, prípadne s prísadou pomocných látok, pozostáva z 55 až 98 % hmot. z dietylénglykolu až polyetylénglykolov s priemernou mólovou hmotnosťou do 1 500 g. mól^{-1} a 2 až 45 % najmenej jednej alifatickej kyseliny C_4 až C_{24} a/alebo vedľajšieho produktu izolovaného ako destilačný zvyšok zbavený aspoň časti vody zo stupňa hydrolýzy procesu výroby cyklohexanolu a/alebo cyklohexanónu oxidáciou cyklohexánu, o čísle kyslosti 180 až 360 mg KOH/g, brómovom čísle 2 až 40 g Br/100 g a/alebo aspoň jednej frakcie z tohto zvyšku.

Výhodou odpeňovača podľa tohto vyná-

lezu je jeho hydrofilnosť, nezostávajú z neho zvyšky v odpeňovaných sústavách, odolnosť a dobrá účinnosť i pri nižších teplotách a surovinová dostupnosť. V neposlednom rade, väčšina naformulovaných variantov odpeňovača podľa tohto vynálezu je netoxická.

Vynález využíva prekvapujúceho účinku kombinácií diglykolu až polyglykolov s karboxylovými kyselinami, ako aj so zmesou kyselín, esterov, laktónov, hydroxy- a ketokyselín, pričom odpeňovací účinok spravidla bezprostredne, resp. priamo nesúvisí s kvantitatívnym zastúpením jednotlivých komponentov. Samotný etylénglykol i polyetylénglykol o strednej mólovej hmotnosti okolo 300 g. mól^{-1} majú len nepatrný odpeňovací účinok, ale kombinácie s karboxylovými kyselinami C_4 až C_{24} , a to či už nasýtenými alebo nenasýtenými majú pomerne značný odpeňovací účinok na peny vytvárané, či už neiónovými, aniónovými alebo kationovými tenzidmi.

Odpeňovač podľa tohto vynálezu z hľadiska odpeňovacej účinnosti môže síce obsahovať aj etylénglykol, ale z dôvodov jeho značnej toxicity ho neodporúčame. Síce menej toxický, ale menej vhodný je aj dietylénglykol. Najvhodnejšie sú polyglykoly s mólovou hmotnosťou nad 100 g. mól^{-1} . Polyglykoly nad 1 500 g. mól^{-1} sú zasa tuhé, ťažko sa s nimi manipuluje a ich odpeňovacia účinnosť je pomerne nižšia.

Z kyselín sú vhodnejšie nasýtené karboxylové kyseliny alebo zmesi nasýtených s nenasýtenými karboxylovými kyselinami. Najvhodnejšie ako z hľadiska účinnosti, najmä však manipulácie s odpeňovačmi sú karboxylové kyseliny C_7 až C_{18} . Nižšie sú menej účinné a spôsobujú zápach odpeňovača a vyššie značne zvyšujú viskozitu odpeňovača, najmä pri teplotách pod 20 °C. K alifatickým karboxylovým kyselinám priradujeme aj alifatické ketokyseliny a hydroxykyseliny, ktoré sú obsažené aj vo vedľajších produktoch oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol a cyklohexanón.

K pomocným látkam patria ropné alebo syntetické uhľovodíky, prísady vonných látok, biocídov, prípadne farbív.

Ďalšie údaje o formulácii odpeňovača ako aj ďalšie výhody sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Ako odpeňovač alebo komponenty už známych odpeňovačov sa skúšajú jednak etylénglykol až polyetylénglykoly, ďalej zmesi etylénglykolu až polyetylénglykolov jednak s alifatickými karboxylovými kyselinami, jednak s vedľajšími produktami z oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol — cyklohexanón, izolovanými ako destilačný zvyšok zbavený časti vody z hydrolyzačnej kolóny výroby cyklohexanolu a cyklohexanónu, označovaný ďalej ako MEK, potom or-

ganická fáza frakcie o teplote varu 20 až 150 °C/2,67 kPa z tohto zvyšku, označovaný ďalej ako „MEK-frakcia do 150 °C/2,67 kPa“ a frakcia nad 150 °C/2,67 kPa, označovaná ďalej ako „MEK-frakcia nad 150 °C/2,67 kPa“.

Analýza a výsledky analýzy MEK sú takéto: voda = 6,9 % hmot.; číslo kyslosti = 256,3 mg KOH/g; číslo zmydelnenia = 412,8 mg KOH/g; OH = 4,7 % hmot.; bromové číslo = 23,1 g Br/100 g; hustota pri 20 °C (D_4^{20}) = 1 104 kg · m⁻³; dynamická viskozita pri 20 °C = 268,9 mPa · s; obsah kobaltu (vo forme zlúčenín) = 0,01 % hmot.; popol = 0,05 % hmot.

Diferenciálnou destiláciou MEK pri zníženom tlaku sa dostáva 13,4 % hmot. organickej fázy frakcie 20 až 150 °C/2,67 kPa (číslo kyslosti = 225,6 mg KOH/g; číslo zmydelnenia = 320,9 mg KOH/g; OH = 6,44 perc. hmot.; CHO = 0 %; H₂O = 20,2 % hmot.; kyselina octová = 4,86 % hmot.; kyselina propionová = 1,16 % hmot.; kyselina maslová = 1,78 % hmot.; kyselina kaprónová = 10,45 %) a zvyšný podiel, t. j. frakcia s t. v. nad 150 °C/2,67 kPa tvorí pri stratách 1,24 % hmot. 77,2 % hmot. (číslo kyslosti = 153,0 mg KOH/g; číslo zmydelnenia = 449,8 mg KOH/g; OH = 6,41 % hmot.; H₂O = 1,14 % hmot.; popol = 0,22 perc. hmot.).

Zložkou odpeňovača môžu byť alifatické karboxylové nasýtené i nenasýtené kyseliny C₆ až C₂₄.

Odpeňovacia účinnosť jednotlivých vzoriek odpeňovačov sa stanovuje 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 g · dm⁻³) alebo polyetoxylovaných primárnych alkoholov C₁₂ až C₁₄ s 9 mólmí etylénoxidu (neiónový tenzid), alebo laurylamónium-bromidu (katiónový 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° a späť päťdesiatkrát počas 1 min pri teplote 20 ± 2 °C. Meria sa výška peny a výška nespeneného roztoku po uplynutí 1 min od ukončenia speňovania. Potom penivosť štandardu Pš (%) sa vy-

počíta zo vzťahu $P\check{s} = \frac{a}{b} \cdot 100$, v ktorom

a = výška peny (cm), b = výška nespeneného roztoku (cm). Odpeňovacia účinnosť sa stanoví tým istým postupom ako štandardného roztoku, ale k 100 cm³ štandardného roztoku sa pridá 1 kvapka (0,02 g), resp. 2 kvapky (0,04 g) odpeňovača a stanoví sa Po (penivosť zmesi štandardného roztoku a odpeňovača). Odpeňovacia účinnosť sa napokon vyčíslí z grafu závislosti penivosti (%) na odpeňovacej účinnosti, pričom na os x sa nanesie odpeňovacia účinnosť (%) od 100 do 0 a os y penivosť (%) štandardného roztoku. V priesečníku uhlopriečky sa odčíta % odpeňovacej účinnosti, pričom sa za konečný výsledok berie aritmetický priemer troch meraní.

Zloženie jednotlivých vzoriek odpeňovačov a ich odpeňovacia účinnosť na neiónový (neionogénny), tak aj aniónový a prípadne tiež katiónový tenzid je zrejme z tabuľky 1.

Tabuľka 1

Zloženie odpeňovača

Odpeňovacia účinnosť (%) na:

Komponent	Množstvo (% hmot.)	neiónový tenzid		aniónový tenzid		katiónový tenzid	
		1 kvapka	2 kvapky	1 kvapka	2 kvapky	1 kvapka	2 kvapky
a	b	c	d	e	f	g	h
Polyetylén glykol 300	100	0	11	1	2	0	0
Etylén glykol	100	0	0	3	5	9	10
Dietylén glykol	100	31	39	11	20	6	10
Polyetylén glykol 300	97,5						
MEK	2,5	53	65	39	41	34	38
Polyetylén glykol 300	90						
MEK-frakcia nad 150 °C/2,67 kPa	10	21	24	17	31	0	3
Polyetylén glykol 300	80						
MEK	20	51	57	22	34	56	56
Polyetylén glykol 300	97,5						
kyselina stearová	2,5	40	54	23	36	—	—
Polyetylén glykol 300	95						
kyselina stearová	5	45	46	63	64	48	50
Polyetylén glykol 300	90						
kyselina stearová	10	64	64	89	92	27	42
Polyetylén glykol 300	90						
kyselina olejová	10	52	64	27	40	—	—
Polyetylén glykol 300	90						
kyselina laurová	10	52	59	54	60	—	—
Dietylén glykol	97,5						
kyselina stearová	2,5	0	12	0	15	5	36
Dietylén glykol	90						
kyselina stearová	10	5	13	2	5	36	45
Dietylén glykol	80						
kyselina stearová	20	10	27	41	48	5	36
Polyetylén glykol 300	90						
kyselina stearová	10	5	13	41	44	36	45
Polyetylén glykol 300	97						
kyselina stearová	3	48	75	63	64	64	79
Polyetylén glykol 300	90						
kyselina stearová	10	50	56	47	56	41	49
Etylén glykol	95						
kyselina stearová	5	9	12	31	34	—	—

Odpeňovacia účinnosť (%) na:

Komponent Množstvo
(% hmot.)

Zloženie odpeňovača

a	b	neiónový tenzid		aniónový tenzid		katiónový tenzid	
		1 kvapka	2 kvapky	1 kvapka	2 kvapky	1 kvapka	2 kvapky
		c	d	e	f	g	h
Etylénglykol	90						
kyselina stearová	10	6	9	36	38	—	—
Etylénglykol	80						
kyselina stearová	20	11	17	39	40	1	15
Polyetylénglykol 300	90						
zmes karboxylových kyselín C ₇ —C ₉	10	37	42	43	55	64	67

Príklad 2

Postup stanovenia odpeňovacej účinnosti je podobný ako v príklade 1. Odpeňovač pozostávajúci z 50 % hmot. zmesi alifatických kyselín C_7-C_9 a 50 % hmot. polyety-

lén glykolu o priemernej mól. hmotnosti 300 g.mól⁻¹ má pri 1 a 2 kvapkách tohto odpeňovača na aniónový tensid 54, resp. 60 perc.; na neiónový tensid 73, resp. 83 % a na kationový tensid 81, resp. 82 %.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Hydrofilný odpeňovač na báze kyslíkatých organických zlúčenín, prípadne s prísadou pomocných látok, vyznačený tým, že pozostáva z 55 až 98 % hmot. dietylén glykolu až polyetylén glykolov s priemernou molekulovou hmotnosťou do 1500 g.mól⁻¹ a až 45 % hmot. najmenej jednej alifatickej karboxylovej kyseliny C_4 až C_{24} a/alebo vedľajšieho produktu izolovaného ako destilačný zvyšok zbavený aspoň časti vody zo stupňa hydrolýzy procesu výroby cyklohexanolu a/alebo cyklohexanónu oxidáciou cyklohexánu, o číisle kyslosti 180 až 360 mg KOH/g, číisle zmydelnenia 200 až 550 mg KOH/

/g, brómovom číisle 2 až 40 g Br/100 g a/alebo aspoň jednej frakcie z tohto zvyšku.

2. Hydrofilný odpeňovač podľa bodu 1, vyznačený tým, že alifatické karboxylové kyseliny tvoria nenasýtené a/alebo nasýtené karboxylové kyseliny, vrátane karboxylových kyselín v zmesi s ketokyselinami i hydroxykyselinami.

3. Hydrofilný odpeňovač podľa bodov 1 a 2, vyznačený tým, že prípadné prísady pomocných látok v odpeňovači tvoria uhľovodíky, biocídy, a vonné látky, v množstve $1 \cdot 10^{-3}$ % až 2 % hmot.