



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

245320

(11)

(B1)

{51} Int. Cl.⁴
B 01 D 19/04

[22] Prihlášené 24 09 82

[21] [PV 4929-84]

[40] Zverejnené 16 12 85

[45] Vydané 15 12 88

{75}
Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc., člen korešpondent SAV, NOVÁKY;
PAULOVICH MILAN ing.; PETRUS TEODOR ing.; NOVÁK LADISLAV ing.
CSc.; GLEVITZKÝ EDMUND ing.; POLIEVKA MILAN ing. CSc., PRIEVIDZA,
KUNOVSKÝ JOZEF dipl. tech., NOVÁKY; ČULÁK LADISLAV ing.,
PRIEVIDZA; KUBIČKA RUDOLF doc. ing. CSc.; KOPECKÝ IVAN ing.,
LITVÍNOV; KMEŤ LUDOVÍT ing., RUŽOMBEROK

(54) Spôsob prípravy odpeňovača alebo zmesi odpeňovačov

1

2

Riešenie sa týka spôsobu prípravy odpeňovača alebo zmesi odpeňovačov na báze syntetických kyslíkatých organických zlúčenín.

Spôsob sa uskutočňuje tak, že izoláciou získaný ťažký podiel z rektifikácie surového 2-etylhexanolu sa propoxyluje pri molárnom pomere 3 až 25 mólov, s výhodou 12 až 18 mólov propylénoxidu na 1 mól ťažkého podielu pri teplote 40 až 200 °C za katalitického účinku zásad alebo Lewisových kyselín.

Vynález sa týka spôsobu prípravy odpeňovača alebo zmesi odpeňovačov na báze syntetických, hlavne petrochemických surovín, pričom umožňuje využiť aj vedľajšie produkty z veľkotonážnej výroby vyšších mastných alkoholov oxoprocesom a následnou chemickou úpravou.

Je známe mnoho typov odpeňovačov, pričom mnohé z nich sa používajú ako polykomponentné zmesi. Najčastejšie sa používajú kyslíkaté organické zlúčeniny obsahujúce aktívny vodík, ako vyššie mastné kyseliny, vyššie mastné alkoholy, uhľovodíky ako aj ich halogénderiváty. Významné, ale nákladné, sú hlavne organokremičité zlúčeniny.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob prípravy odpeňovača alebo zmesi odpeňovačov na báze syntetických kyslíkatých organických zlúčenín uskutočňuje tak, že izoláciou získaný ťažký podiel z rektifikácie surového 2-etylhexanolu sa propoxyluje pri molárnom pomere 3 až 25 mólov, s výhodou 12 až 18 mólov propylénoxidu na 1 mól ťažkého podielu pri teplote 40 až 200 °C za katalytického účinku zásad alebo Lewisových kyselín.

Výhodou spôsobu prípravy odpeňovača alebo odpeňovačov podľa tohto vynálezu je surovinová dostupnosť, keď sa dá izolovať ako ťažký podiel, dosiaľ nízko zhodnocovaný vedľajší produkt — destilačný zvyšok z výroby 2-etylhexanolu. Ďalej skutočnosť, že po jeho technicky ľahko uskutočniteľnej propoxylácii sa dostáva pri optimálnom pomere ťažkého podielu z rektifikácie surového 2-etylhexanolu k propylénoxidu odpeňovač s takmer dvojnásobne vyššou odpeňovacou účinnosťou v porovnaní s komerčnými nesilikónovými odpeňovačmi.

Ako ťažký podiel z výroby 2-etylhexanolu prichádzajú do úvahy predovšetkým ťažké podiely alebo destilačné zvyšky z destilácie alebo rektifikácie surového 2-etylhexanolu. Ťažké podiely okrem 2-etylhexanolu obsahujú tiež alkoholy C_{12} , z nich najčastejšie dodekanol a diol C_{12} a spravidla ešte prímеси acetálov, esterov, éteralkoholov, prípadne tiež aldehydov C_8 a C_{12} .

Propoxylácia ťažkého podielu z rektifikácie surového 2-etylhexanolu sa uskutočňuje spravidla v kvapalnej fáze a v inertnej atmosfére, za katalytického účinku zásad alebo Lewisových kyselín, najmä hydroxidov alkalických kovov, prípadne tiež uhličitánov alkalických kovov, alkoholátov a pod. Propoxylácia sa uskutočňuje pri teplotách 40 až 200 °C, ale najvhodnejšie je pracovať pri teplote 130 až 150 °C za použitia alkalických katalyzátorov a v prípade Lewisových kyselín, napr. BF_3 -éterátu pri teplotách 60 až 80 °C. Mólový pomer ťažkých podielov k propylénoxidu môže byť 1 : 3 až 25, ale najvhodnejší je 1 : 12 až 18. Možno síce použiť aj iné mólové pomery, ale odpeňovacia účinnosť tak pripravených odpeňovačov je nižšia. Propylénoxid sa do prostredia propoxylácie môže dať jednorázovo alebo postup-

ne, po častiach. Z bezpečnostných dôvodov je však vhodnejšie dávkovať propylénoxid po častiach. Propoxyláciu ťažkých podielov možno tak uskutočňovať diskontinuálne, polopretržite alebo kontinuálne. Treba však dbať na maximálnu, prakticky úplnú konverziu propylénoxidu.

Odpeňovač podľa tohto vynálezu možno aplikovať samotný alebo v kombinácii s inými odpeňovačmi.

Ďalšie výhody a podrobnosti spôsobu podľa tohto vynálezu sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Do autoklávu z nehrdzavej ocele o objeme 2,5 dm³ opatreného kotvovým miešadlom, duplikátorom a teplonosnou jímkou s teplomerom sa naváži 400 g ťažkých podielov z rektifikácie surového 2-etylhexanolu. Surový 2-etylhexanol sa vyrába aldolizáciou n-butyraldehydu hlavne z oxonácie propénu, spojenou s dehydratáciou intermediárneho alkoholu C_8 na 2-etylhexenal a jeho hydrogenáciou na hydrogenačnom katalyzátore [nikel na kremeline] pri teplote 100 až 180 stupňov Celzia a tlaku vodíka 8 až 15 MPa. Ťažké podiely sú tak produktami simultánnych a následných reakcií, získajú sa v podstate ako destilačný zvyšok (pri jeho destilácii vydestiluje 86 % ako frakcia v rozsahu 184 až 285 °C) z rektifikácie surového 2-etylhexanolu a sú tohto zloženia:

% hmot. OH = 12,9;
brómové číslo = 4,7 g Br/100 g;
číslo kyslosti = 0,9 mg KOH/g;
číslo zmydelnenia = 22,1 mg KOH/g;
2-etylhexanol = 36,3 % hmot.;
alkoholy, vrátane diolov C_{12} = 44,1 % hmotnostného;
butyraldehyddiizobutylacetál = 0,7 % hmotnostného a 7 ďalších kyslíkatých organických látok v konc. po 1 až 6 % hmotnostných;
priemerná molekulová hmot. = 190;
hustota pri 20 °C = 901,9 kg/m³;
 n_D^{20} = 1,4530.

Ďalej sa do autoklávu pridajú 3 g hydroxidu draselného a po odstránení vzduchu prefúkaním dusíkom sa ďalej pridá 370 g propylénoxidu (mol. pomer vedľajších produktov — ťažkého podielu k propylénoxidu je približne 1 : 3). Potom za neustáleho miešania sa obsah autoklávu vyhreje na reakčnú teplotu polyadície, pričom pretlak v autokláve dosahuje okolo 0,3 MPa. Polyadícia propylénoxidu na ťažké podiely z rektifikácie 2-etylhexanolu sa uskutočňuje pri teplote 137 ± 7 °C počas 7,5 h. Ukončenie polyadície sa robí tým, že sa za miešania nechá asi 1 hodinu doreagovávať a potom sa ešte kontroluje na prítomnosť voľného propylénoxidu.

Získané produkty sa preskúšavajú, a to

jednak ťažké podiely z rektifikácie 2-etylhexanolu, jednak produkty jeho propoxylácie s 3 mólmí propylénoxidu a aplikujú ako odpeňovače.

Odpeňovacia účinnosť sa stanoví tak, že penivosť štandardnej vzorky sa porovnáva s penivosťou štandardnej vzorky s pridaným odpeňovačom. Konkrétne, 100 cm³ vodného roztoku laurylpolyglykolétersíranu sodného o konc. 1 g/ dm³ sa opatrne vleje do odmerného valca o objeme 500 cm³ a uzavrie sa zábrusovou zátkou. Štandardný roztok sa speňuje pri teplote 20 ± 2 °C prevracaním valca o 180° a späť počas 1 minúty päťdesiatkrát. Meria sa výška peny a výška nespeneného roztoku po uplynutí 1 minúty po ukončení speňovania. Penivosť štandardu P_s (v percentách) sa vypočíta zo vzťahu

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

v ktorom

a = výška peny (cm),

b = výška nespeneného roztoku (cm).

Odpeňovacia účinnosť sa stanovuje podobne, len s tým rozdielom, že k 100 cm³ štandardného roztoku sa pridá odpeňovač v množstve 0,02 g (1 kvapka) a stanoví sa penivosť P_o (v %) štandardného roztoku spolu s odpeňovačom. Meranie sa robí trikrát a aritmetický priemer sa zoberie ako konečný výsledok.

Tak kvapalný produkt propoxylácie 1 mólu ťažkých podielov s 3 mólmí propylénoxidu, získaný postupom podľa tohto príkladu má odpeňovaciu účinnosť 57,5 % a východiskové ťažké podiely z rektifikácie surového 2-etylhexanolu 56,8 %.

Príklad 2

Propoxylácia sa uskutočňuje podobne ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že na 400 gramov ťažkých podielov z rektifikácie surového 2-etylhexanolu sa polyaduje 760 g

propylénoxidu (približne 1 : 6,2 mólu). Získaný kvapalný produkt má odpeňovaciu účinnosť 65,8 %.

Príklad 3

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, ale rozdiel je v navážkach východiskových komponentov na propoxyláciu. Na 300 g ťažkých podielov z rektifikácie 2-etylhexanolu sa naváži 920 g propylénoxidu (približne 1 : 10 mólom) a 4 g hydroxidu draselného. Odpeňovacia účinnosť produktu je 72,8 %.

Príklad 4

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, ale rozdiel je v navážkach východiskových zložiek. K 200 g ťažkých podielov z rektifikácie 2-etylhexanolu sa naváži 1 225 g propylénoxidu (približne 1 : 20 mólom) a 5 g hydroxidu draselného. Odpeňovacia účinnosť je 75,3 %.

Príklad 5

Inak podobným postupom ako v príklade 1 sa propoxyluje 350 g ťažkých podielov z rektifikácie 2-etylhexanolu s 1 600 g propylénoxidu (približne 1 : 15 mólom) za prítomnosti 5 g hydroxidu draselného. Odpeňovacia účinnosť produktu je 77,0 %.

Príklad 6

Inak podobným postupom ako v príklade 1 sa propoxyluje 190 g ťažkých podielov z rektifikácie 2-etylhexanolu s 1 450 g propylénoxidu (približne 1 : 25 mólom) za prítomnosti 4 g hydroxidu draselného. Získaný produkt má odpeňovaciu účinnosť 70,6 %.

Príklad 7

Postupuje sa podobne ako v príklade 5, ale teplota propoxylácie je 70 ± 5 °C a ako katalyzátor sa aplikuje 10 g BF₃-éterátu. Odpeňovacia účinnosť produktu je 77,5 %.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob prípravy odpeňovača alebo zmesi odpeňovačov na báze syntetických kyslíkatých organických zlúčenín, vyznačujúci sa tým, že izoláciou získaný ťažký podiel z rektifikácie surového 2-etylhexanolu sa pro-

poxyluje pri molárnom pomere 3 až 25 mólov, s výhodou 12 až 18 mólov propylénoxidu na 1 mól ťažkého podielu pri teplote 40 až 200 °C za katalytického účinku zásad alebo Lewisových kyselín.