



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

254210

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 09 K 3/00
B 01 D 19/02

(22) Prihlášené 20 01 86

(21) [PV 404-86.A]

(40) Zverejnené 14 05 87

(45) Vydané 15 11 88

(75)
Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc., člen korešpondent SAV,
PARTIZÁNSKE, RENDKO TIBOR ing., KAVALA MIROSLAV ing. CSc.,
PRIEVIDZA, UHLÁR LADISLAV ing., DIVIACKA NOVÁ VES,
LICHVÁR MILAN ing. CSc., MICHALOVCE, JUREČEK LUDOVÍT ing.,
PRIEVIDZA

(54) Odpeňovač alebo zmes odpeňovačov

1

2

Odpeňovač alebo zmes odpeňovačov je na báze organických kyslíkatých alebo zmesi kyslíkatých a uhľovodíkových zlúčenín, s obsahom kyslíkatých organických zlúčenín v nich 2 až 100 %, tvorených predným alkoholickým vedľajším produktom z oxidácie cyklohexánu, izolovaným rektifikáciou prevažne cyklohexanol-cyklohexanónovej zmesi (t. v. 92 až 142 °C; číslo zmydelnenia = 10 až 60 mg KOH/g; % hmot. OH = 8 až 22). Ďalším vedľajším produktom je destilačný zvyšok zo stupňa oddeľovania zvyškového cyklohexanolu oxidačnej zmesi cyklohexanol-cyklohexanón (% hmot. OH = 2 až 10; % hmot. CO = 3,5 až 14; brómové číslo = 100 až 280 g Br/100 g).

Uhľovodíkové zlúčeniny tvoria ropné frakcie (petrolej, ľahký plynový olej, ťažký plynový olej), oligoméry alkénov C₃ až C₅ (polypropylénový olej) ako aj ich hydrogenáty. Odpeňovače majú použitie hlavne v celulózožárensko-papiernickom a chemickom priemysle, v úpravníctve, v koželužstve i v ďalších odvetviach.

Vynález sa týka odpeňovača alebo zmesi odpeňovačov hlavne na báze ľahko dostupných organických kyslíkatých a uhľovodíkových zlúčenín, ktoré sa ľahko formulujú a sú účinné na potlačenie tvorby peny, resp. odpeňovanie ako vodných, tak aj nevodných prostredí.

Známe je použitie kyslíkatých organických zlúčenín, ako vyšších mastných kyselín a alkoholov, najmä však organokremičitých zlúčenín ako účinných odpeňovačov (USA pat. č. 3 458 567, 2 923 687 a čs. autorské osvedčenie č. 183 982).

Mnohé vodné systémy, ktoré bežne penia sa dajú odpeňovať malým množstvom etoxylovaného ricínového oleja a jeho hydrogénátu a tiež s propoxylovanými olejmi (USA pat. č. 3 180 836). Pre papierenské odpadné vody sú zasa známe (USA pat. č. 3 215 635; Tichomirov V. K.: Peny. Teória i praktika ich polúčeníja i razrušeníja. „Chimija“, Moskva /1983/) odpeňovače, pozostávajúce z etoxylovaných mastných kyselín a etoxylovaných alkylfenolov v zmesi s nízkomolekulovými alkoholmi. Odpeňovacia účinnosť je známa (USA pat. č. 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.

Ich kladom sú hygienické vlastnosti, ale nedostatkom pomerne nízka odpeňovacia účinnosť na peny, vytvorené pôsobením neiónových tenzidov. V prípade organokremičitých zlúčenín, ako silikónových olejov je pozoruhodná vysoká odpeňovacia účinnosť, ale nedostatkom je najmä ich surovinová a energetická náročnosť. V niektorých prípadoch aj nežiadúce zvýšenie popolnatosti odpeňovaných produktov pôsobením organokremičitých odpeňovačov. Aspoň čiastkové riešenie uvedených problémov a ďalšie rozšírenie sortimentu technických ľahkodostupných odpeňovačov je možné uplatnením tohto vynálezu.

Predmetom vynálezu je odpeňovač alebo zmes odpeňovačov na báze kyslíkatých organických zlúčenín alebo zmesi kyslíkatých a uhľovodíkových organických zlúčenín. V odpeňovači alebo v zmesi odpeňovačov 2 až 100 % hmot. tvorí predný alkoholický vedľajší produkt z oxidácie cyklohexánu, izolovaný rektifikáciou prevažne cyklohexanol-cyklohexanónovej zmesi, o hustote pri 20 °C v rozsahu 840 až 865 kg . m⁻³, destilujúceho 93 ± 5 % v rozsahu teplôt varu 92 až 142 °C, s číslom zmydelnenia 10 až 60 mg KOH/g, s obsahom hydroxylových skupín 8 až 23 % hmot. a/alebo destilačný zvyšok zo stupňa oddeľovania zvyškového cyklohexanolu oxidačnej zmesi cyklohexanol-cyklohexanón o hustote pri 20 °C v rozsahu 960 až 980 kg . m⁻³ s obsahom hydroxylových skupín 2 až 10 % hmot., karboxylových skupín 3,5 až 14 % hmot., brómovom čísle 100 až 280 g Br/100 g.

V prípade zmesi kyslíkatých organických

zlúčenín s uhľovodíkovými organickými zlúčeninami tvorí obsah uhľovodíkových zlúčenín až 98 % hmot. o mólovej hmotnosti 100 až 1 000 g . mól⁻¹.

Výhodou odpeňovača alebo zmesi odpeňovačov podľa tohto vynálezu je rozšírenie sortimentu odpeňovačov, surovinová dostupnosť, umožňujúca dokonca podobne, ako hlavný produkt, technicky-ekonomicky zhodnotiť vedľajšie produkty z výroby cyklohexanónu oxidáciou cyklohexánu. Potom vysoká stabilita odpeňovačov, reprodukovateľná účinnosť, dobrá skladovateľnosť a jednoduchá manipulácia s nimi.

V odpeňovači alebo v zmesi odpeňovačov podľa tohto vynálezu organické kyslíkaté zlúčeniny tvoria 2 až 100 %, pričom v tomto množstve môžu byť navyše zahrnuté aj známe komponenty odpeňovačov, ako kyselina stearová, etanolamid, kyseliny, alifatické alkoholy C_{10} až C_{18} ap. Avšak podstatou je predný alkoholický vedľajší produkt z oxidácie cyklohexánu, spravidla katalyzovanej oxidácie hlavne na cyklohexanol—cyklohexanón, izolovaný rektifikáciou prevažne cyklohexanol-cyklohexanónovej zmesi na kolóne (FK-102). Ide v podstate o bezfarebnú kvapalinu, z ktorej v rozsahu teplôt 92 až 142 °C/101 kPa vydestiluje 93 ± 5 %; jej hustota je v rozsahu 840 až 865 kg . m⁻³; číslo kyslosti máva v rozsahu 0,01 až 5 mg KOH/g, číslo zmydelnenia 10 až 60 mg KOH na gram, hydroxylové skupiny 8 až 23 % hmot.; karboxylové skupiny 2 až 8 % hmot. Obvykle obsahuje:

48 až 53 % amylalkoholu;
3 až 5 % izoamylalkoholu,
8 až 10 % n-butanolu,
5 až 7 % izobutanolu,
1 až 2 % sek.butylalkoholu,
14 až 20 % cyklohexanónu,
6 až 10 % cyklopentanolu,
3 až 6 % cyklopentanonu,
okolo 2 % vody.

Ďalej prímеси cyklohexánu, cyklohexénu a cyklohexanolu tvoria okolo 1 %.

Ďalšími kyslíkatými organickými zlúčeninami, ktoré ako také alebo spolu s uhľovodíkmi tvoria odpeňovač podľa tohto vynálezu je takisto vedľajší produkt z oxidácie cyklohexánu, izolovaný ako destilačný zvyšok zo stupňa oddeľovania zvyškového cyklohexanolu oxidačnej zmesi cyklohexanol—cyklohexanón (ťažký podiel z kolóny FK-105). Tento ťažký podiel (z kolóny FK-105) obvykle tmavosfarbený máva pri teplote 20 stupňov Celzia hustotu v rozsahu 960 až 980 kilogramov . m⁻³ a v rozsahu teplôt 150 až 263 °C/101 kPa vydestiluje 93 ± 5 %; číslo kyslosti býva v rozsahu 0,3 až 3 mg KOH/g; brómové číslo 100 až 280 g Br/100 g; obsah hydroxylových skupín 2 až 10 % hmot. a karboxylových skupín 3,5 až 14 % hmot.

K uhľovodíkovým zlúčeninám patria indi-

viduálne nasýtené alebo nenasýtené hlavne alifatické uhľovodíky, prípadne s obsahom naftenických uhľovodíkov a prísadami aromatických uhľovodíkov a prímesami aromatických uhľovodíkov, najmä ropné frakcie 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 i diénov C₄ a C₅, ďalej produkty vzniknuté termickým štiepením makromolekulových látok, ako aj hydrogenolýzou makromolekulových látok i vyšších uhľovodíkov, napr. uhľovodíkov z vákuových destilátov ropy ap. Okrem tohto možno využiť aj hydrogenované oligoméry uvedených alkénov a diénov C₃ až C₅.

Odpeňovač alebo zmesi odpeňovačov podľa tohto vynálezu možno rafinovať, sfarbovať, či parfumovať. Ďalšie podrobnosti formulácie odpeňovača alebo zmesi odpeňovačov podľa tohto vynálezu, ako aj odpeňovacej účinnosti, i ďalšie výhody sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Z výroby cyklohexanónu cez intermedijnú zmes cyklohexanol-cyklohexanón katalytickou oxidáciou cyklohexánu sa získava predný alkoholický vedľajší produkt, izolovaný rektifikáciou prevažne cyklohexanol-cyklohexanónovej zmesi na kolóne (FK-102). Hustota tejto bezfarebnej kvapaliny (v ďalšom sa označuje ako vedľajší produkt FK-102) pri teplote 20 °C = 855 kg · m⁻³ a v rozsahu 92 až 142 °C/101 kPa vydestiluje 95 %; číslo kyslosti = 0,95 mg KOH/g; číslo zmydelnenia = 21,0 mg KOH/g, brómové číslo = 27,8 mg KOH/g; hydroxylové skupiny 14,3 % hmot.; karboxylové skupiny = 4,6 % hmot.; obsahuje (v % hmot.):

- 51,9 % amylalkoholu,
- 3,7 % izoamylalkoholu,
- 9,5 % n-butanolu,
- 5,6 % izobutanolu,
- 1,1 % sek.butylalkoholu,
- 19,7 % cyklohexanónu,
- 8,0 % cyklopentanolu,
- 5,0 % cyklopentanónu a
- 3,6 % vody.

Prímesi cyklohexánu, cyklohexénu a cyklohexanolu tvoria okolo 1 %.

Destilačný zvyšok zo stupňa oddeľovania zvyškového cyklohexanolu oxidačnej zmesi cyklohexanol-cyklohexanón (ťažký podiel z kolóny FK-105). Tento ťažký podiel z kolóny FK-105 (ďalej len ako zvyšok z FK-105) má pri teplote 20 °C hustotu 970 kg · m⁻³ a v rozsahu teplôt 150 až 263 °C/101 kPa vydestiluje 95 % hmot.; číslo kyslosti = 0,9 miligramov KOH/g; brómové číslo 229,7 g Br/100 g; obsah hydroxylových skupín = 4,51 % hmot.; karboxylových skupín 8,3 percent hmot.

Ako vedľajší produkt FK-102, tak aj osobitne zvyšok z FK-105 sa skúšajú ako odpeňovače. Ďalej sa skúšajú zmesi s oligomermi propylénu, tzv. polypropylénového oleja (Propylol K 300) o strednej mólovej hmotnosti 449 g · mól⁻¹, hustota pri 20 °C = 840 kilogramov · m⁻³; indexe lomu n_D²⁰ = 1,465, teplota tuhnutia = -35 °C a brómovom čísle = 53,5 g Br/100 g vzorky. Tiež s oligomermi propylénu o vyššej priemernej mólovej hmotnosti (propylol K-1000), ktorá dosahuje 560 g · mól⁻¹, pričom hustota pri 20 stupňoch Celzia = 847 kg · m⁻³ a teplota tuhnutia = -25 °C; na 1 molekulu polypropylénového oleja K-1000 pripadá priemerne 1,5 dvojitej väzby.

Odpeňovacia účinnosť sa stanoví tak, že sa penivosť štandardnej vzorky porovnáva s penivosťou štandardnej vzorky, do ktorej sa pridá odpeňovač. Postupuje sa tak, že 100 cm³ štandardného roztoku alkylsíraru sodného (ako aniónového tenzidu alebo polyetoxylovaných primárnych alkoholov C₁₂ až C₁₄ s 9 mólmí etylénoxidu (ako neiónovým tenzidom) o konc. 1 g · dm⁻³ sa opatrne vleje do odmerného valca o objeme 500 cm³ a uzavrie sa zábrusovou zátkou. Štandardný roztok sa speňuje prevracaním valca o 180° a späť 50-krát 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 vypočíta zo vzťahu:

$$Pš = \frac{a}{b} \cdot 100,$$

v ktorom

a = výška peny v cm a

b = výška nespeneného roztoku v cm.

Odpeňovacia účinnosť sa stanoví tým istým postupom ako štandardného roztoku, ale k 100 cm³ štandardného roztoku sa pridá 1 kvapka odpeňovača (0,02 g) a stanoví sa Po (penivosť zmesi štandardného roztoku s odpeňovačom). Odpeňovacia účinnosť sa vyčísli z grafu závislosti penivosti (%) na odpeňovacej účinnosti, pričom na os x sa naniesie odpeňovacia účinnosť (v %) 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 3 meraní.

Dosiahnuté výsledky odpeňovacej účinnosti jednotlivých odpeňovačov sú zhrnuté v tabuľke 1.

Príklad 2

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len množstvo polypropylénového oleja (K-1000) tvorí v odpeňovači 50 % a destilačný zvyšok zo stupňa oddeľovania zvyškového

cyklohexanolu oxidačnej zmesi cyklohexanol-cyklohexanón (ťažký podiel z kolóny FK-105) tvorí zvyškových 50 % hmot. Odpeňovacia účinnosť na neiónový tenzid je 28 % a na aniónový 40 %.

V ďalšom variante sa pripraví odpeňovač

pozostávajúci z 30 % hmot. ťažkého podielu z kolóny FK-105, 35 % polypropylénového oleja (K-1000) a 35 % petroleja. Odpeňovacia účinnosť na neiónový tenzid je 35 a na aniónový tenzid 47 %.

Tabuľka 1

Číslo pokusu	Zloženie odpeňovača komponent	(% hmot.)	Odpeňovacia účinnosť (%) na:			
			neiónový tenzid		aniónový tenzid	
			1 kvapka	2 kvapky	1 kvapka	2 kvapky
1	produkt FK-102	100	63	77	35	43
2	produkt FK-105	100	63	76	52	48
3	polypropylénový olej (K-1000)	80				
	kyselina stearová	2,5	100	97	100	98,5
	FK-105	17,5				
4	polypropylénový olej (K-300)	87,5				
	kyselina stearová	2,5	96	98,5	57	43,5
	produkt FK-102	10,0				
5	polypropylénový olej (K-1000)	48,7				
	FK-105	48,7	91,5	100	63	88
	monoetanolamid kyseliny					
	stearovej	2,5				
6	polypropylénový olej (K-1000)	87,5				
	FK-105	10,5	97	99,5	33	89,5
	monoetanolamid kyseliny					
	stearovej	2,5				

Príklad 3

Pripravujú sa odpeňovače, resp. potencio-nálne odpeňovače ako v príklade 1, len sa skúmajú krajné hranice zložiek na odpeňo-

vaciu účinnosť. Dosiahnuté výsledky odpeňovacej účinnosti na neiónový a aniónový tenzid v závislosti od zloženia odpeňovača sú uvedené v tabuľke 2.

Tabuľka 2

Zloženie odpeňovača Komponent	(% hmot.)	Odpeňovacia účinnosť (%) na:			
		neiónový tenzid		aniónový tenzid	
		1 kvapka	3 kvapky	1 kvapka	3 kvapky
1	2	3	4	5	6
Polypropylénový olej (K 1000)	97,5	0	0	35	36
FK-102	2,5				
Polypropylénový olej (K 1000)	80	54	45	27,5	24
FK-102	20				
Polypropylénový olej (K 1000)	97,5	51	73	0	49
FK-105	2,5				
Polypropylénový olej (K 1000)	95	45	48	26	49,5
FK-105	5				
Polypropylénový olej (K 1000)	80	35	48	13	34
FK-105	20				
Polypropylénový olej (K 1000)	80				
Kyselina stearová	2,5	100	100	37	98,5
FK-105	17,5				

Zloženie odpeňovača Komponent	(% hmot.)	Odpeňovacia účinnosť (%) na:			
		1	3	1	3
		kvapka 3	kvapky 4	kvapka 5	kvapky 6
1	2				
FK-102	50				
FK-105	50	26	31	49,5	56,6
FK-102	80	14,5	28	48	41
FK-105	20				
FK-102	20	22	42	65	56
FK-105	80				
FK-102	10				
FK-105	10	3	10,5	53,5	44
Polypropylénový olej K 1000	80				
FK-102	5				
FK-105	5	0	21	16	72,5
Polypropylénový olej K 1000	40				
petrolej	40				
Polypropylénový olej K 1000	40				
FK-102	10	0	0	52,5	62
FK-105	10				
Polypropylénový olej K 1000	80				
FK-102	15	11	18	61,5	57
FK-105	5				
Polypropylénový olej K 1000	97,5	100	100	61	61,2
Kyselina stearová	2,5				

Príklad 4

Ako uhľovodíkové organické zlúčeniny sa použijú oligoméry zvyškovej pyrolýznej C₄-frakcie, pripravené podľa čs. autorského osvedčenia č. 193 855. Ich priemerná mólo-

vá hmotnosť = 507 g.mól⁻¹ a brómové číslo = 82 g Br/100 g.

Odpeňovač sa naformuluje tak, že pozostáva (v % hmot.) z 80 % oligomérov alkénov C₄, a 20 % zvyšku FK-105. Odpeňovacia účinnosť (1 kvapka) na neiónový tenzid je 59 % a na aniónový 41 %.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Odpeňovač alebo zmes odpeňovačov na báze organických kyslíkatých zlúčenín alebo zmesi kyslíkatých a uhľovodíkových organických zlúčenín, vyznačujúci sa tým, že v odpeňovači alebo v zmesi odpeňovačov 2 až 100 % hmot. tvorí predný alkoholický vedľajší produkt z oxidácie cyklohexánu, izolovaný rektifikáciou prevažne cyklohexanol-cyklohexanónovej zmesi, o hustote pri 20 °C v rozsahu 840 až 865 kg.m⁻³, destilujúceho z 93 ± 5 % v rozsahu teplôt varu 92 až 142 °C, s číslom zmydelnenia 10 až 60 miligramov KOH/g, s obsahom hydroxylových skupín 8 až 23 % hmot. a/alebo destilačný zvyšok zo stupňa oddeľovania zvyškového cyklohexanolu oxidačnej zmesi cyklohexanol-cyklohexanón o hustote pri 20 °C

v rozsahu 960 až 980 kg.m⁻³ s obsahom hydroxylových skupín 2 až 10 % hmot., karboxylových skupín 3,5 až 14 % hmot., brómovom čísle 100 až 280 g/100 g, a v prípade zmesi kyslíkatých organických zlúčenín s uhľovodíkovými organickými zlúčeninami tvorí obsah uhľovodíkových zlúčenín až 98 percent hmot. o mólovej hmotnosti 100 až 1 000 g.mól⁻¹.

2. Odpeňovač alebo zmes odpeňovačov podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že v zmesi kyslíkatých a uhľovodíkových organických zlúčenín uhľovodíky tvoria ropné frakcie, s výhodou ľahký plynový olej a/alebo oligoméry alkénov C₃ až C₅, s výhodou oligoméry propylénu a oligoméry C₄-alkénov, prípadne oligoméry po ich hydrogenácii.