



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

236 099

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita  
(22) Prihlásené 02 06 83  
(21) PV 3987-83

(10) Zverejnené 17 09 84  
(15) Vydané 01 12 86

(51) Int. Cl. 3 B 01 D 19/04

(73)

Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN prof.ing.DrSc., NOVÁKY  
ILAVSKÝ JÁN prof.ing.DrSc., BRATISLAVA  
PAULOVICH MILAN ing.  
POLIEVKA MILAN ing.CSc., FRIEVIDZA  
JUREČEK LUDOVIT ing., ŽABOKREKY NAD NITROU  
KOMORA LADISLAV ing.CSc. FRIEVIDZA

(51)

Odpeňovač alebo zmes odpeňovačov

Odpeňovač alebo zmes odpeňovačov na báze organických zlúčenín pozostáva z destilačného zvyšku zo surového produktu výroby cyklohexanolu a/alebo cyklohexanónu oxidáciou cyklohexánu s číslom kyselosti 150 až 350 mg KOH/g a číslom zmydelnia 350 až 600 mg KOH/g a/alebo vedľajších vyššievrúcich kyslíkatých organických produktov z hydroformylácie propylénu oxidom uhoľnatým s vodíkom, pozostávajúce z 50 až 100 % zo zmesi kyslíkatých organických zlúčenín s teplotou varu 110 až 210 °C/2 kPa, pričom priemerné číslo ich zmydelnenia je v rozsahu 30 až 100 mg KOH/g.

Vynález sa týka odpeňovača alebo zmesi odpeňovačov na báze vedľajších produktov z petrochemických procesov.

Známe sú odpeňovače na báze kyslíkatých organických zlúčenín, obsahujúcich v molekule karboxylové alebo hydroxylové funkčné skupiny. Takými sú aspoň parciálne esterifikované polyoly, napr. parciálne esterifikovaný glycerol, sorbitol a pentaerytritol (USA pat. 3 235 498), ďalej odpeňovače na báze kyseliny stearovej a metakrylovej (USA pat. 3 458 567). Významné, ale nákladné sú hlavne organokremičité zlúčeniny. K technicky dostupným patria produkty oxyetylácie kyseliny abietovej a olejovej, resp. oxyetylácie talového oleja, ako aj produkty oxyetylácie alebo propoxylácie kyselín so 4 až 25 atómami uhlíka s 1 až 25 mólmi alkylénoxidu samotné alebo častejšie v kombinácii s organokremičitými zlúčeninami (USA pat. 2 991 248, 3 235 501 a 3 235 502). Pomerne rozšírené sú odpeňovače na báze polykomponentných zmesí (USA pat. 2 923 687, 3 180 836 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. Odpeňovacia účinnosť je známa (USA pat. 3 697 438) aj u esterov polyglykolov s kyselinou olejovou a v zmesi s alkoholmi C<sub>16</sub> až C<sub>18</sub>, propylénglykolom, izopropylalkoholom a minerálnym olejom. Ich kladom je netoxičnosť, ale nedostatkom pomerne nižšia odpeňovacia účinnosť. Naproti tomu vysokú odpeňovaciu účinnosť na peny vytvárané hlavne neiónovými a aniónovými povrchovoaktívnymi látkami má odpeňovač na báze 50 až 99 % hmot. uhlíkovodíkov a 1 až 20 % hmot. kyslíkatých organických zlúčenín

[čs. autorské osvedčenie **232 390** ..] vyžaduje si však komponenty pomerne vysokej čistoty. Je však zapotreby ďalej rozšíriť sortiment odpeňovačov na báze surovínove a technicky ľahko dostupných produktov.

Podľa tohto vynálezu odpeňovač alebo zmes odpeňovačov na báze organických zlúčenín pozostáva z destilačného zvyšku zo surového produktu výroby cyklohexanolu a/alebo cyklohexanónu oxidáciou cyklohexánu s číslom kyslosti 150 až 350 mg KOH/g, číslom zmydelnenia 350 až 600 mg KOH/g a/alebo vedľajších vyššievručích kyslíkatých organických produktov z hydroformylácie propylénu oxidom uholnatým s vodíkom.

Výhodou odpeňovača alebo zmesi odpeňovačov podľa tohto vynálezu je surovínová dostupnosť, lebo ide o technicky len nízko zhodnocované vedľajšie produkty z výroby cyklohexanónu oxidáciou cyklohexánu, ako aj nehydrogenované vyššievruce vedľajšie produkty z výroby n-butyraldehydu a izobutyraldehydu hydroformyláciou propylénu oxidom uholnatým s vodíkom (syntéznym plynom). Ďalšou výhodou je možnosť, bez ujmy na odpeňovacej účinnosti, oddeliť z týchto vedľajších produktov nižšievruce, teda tekavejšie podiely, napr. s t. v. do 100 °C/2 kPa. Tým získaný zvyšok má nižšiu tenziu pár, zníži sa jeho charakteristický zápach, najmä však dosiahne pomerne vysoké teploty (body) horenia, vzplanutia a vznietenia tak, že trieda ich nebezpečnosti je IV a môžu sa bez väčšieho technicko-bezpečnostného rizika aplikovať.

Vedľajšie produkty z výroby cyklohexanolu a cyklohexanónu katalytickou oxidáciou cyklohexánu nemajú vôbec obsahovať, tobôž nie pozoruhodnejšie množstvá cyklohexanónu alebo cyklohexanolu, lebo tým nielenže sa stráca časť cenného hlavného produktu, ale navyše sú z hľadiska odpeňovania takmer alebo vôbec neúčinné (napr. cyklohexanol má odpeňovaciu účinnosť 0 %).

Podobne aj vyššievruce v technologickom procese oxosyntézy zámerne nehydrogenované vedľajšie produkty z hydroformylácie propylénu syntéznym plynom majú byť zbavené n-butyraldehydu, izobutyraldehydu a v podstate aj butanolu a izobutanolu. Ich prítomnosť nielenže by bola stratou medziproduktu pre finálne vý-

robky (2-etylhexanol, n-butanol, izobutanol) oxoprocesu, ale svojím nepríjemným zápachom by výrazne obmedzovali možnosti aplikácie odpeňovača.

Odpeňovač alebo zmes odpeňovačov podľa tohto vynálezu možno aplikovať aj v kombinácii s inými odpeňovačmi, možno ich riediť rozpúšťadlami, ako napr. vyššími ropnými frakciami. Okrem toho, odpeňovač alebo zmes odpeňovačov podľa tohto vynálezu možno rafinovať, odfarbovať, sfarbovať či parfumovať. Ďalšie podrobnosti, týkajúce sa zloženia odpeňovača alebo zmesi odpeňovačov podľa tohto vynálezu, ako aj odpeňovacej účinnosti i ďalšie výhody sú zrejmé z príkladov.

#### Príklad 1

Ako odpeňovač sa použijú destilačné zvyšky zo surového produktu katalyzovanej oxidácie cyklohexanónu na cyklohexanol a cyklohexanón (MEK) týchto fyzikálno-chemických vlastností: hustota pri teplote 20 °C = 1137,4 kg.m<sup>-3</sup>, pri 30 °C = 1131,2 kg.m<sup>-3</sup> a pri 50 °C = 1117,7 kg.m<sup>-3</sup>; dynamická viskozita pri teplote 30 °C = 0,6268 Pa.s a pri 50 °C 0,1209 Pa.s; teplota tuhnutia -26 až -29 °C; číslo zmydelnenia = 416,2 mg KOH/g; číslo esterové = 153,3 mg KOH/g; brómové číslo = 20,9 g Br<sub>2</sub>/100 g; % hmot. OH = 5,72; obsah vody = 6,4 % hmot.; popol = 0,27 % hmot., pozostávajúci hlavne zo zlúčenín Co, Cr, Sn, K, Na, Fe, Ca, Mg.

Tieto destilačné zvyšky (MEK) sa ďalej destilujú za zníženeho tlaku, získa sa frakcia o t. v. 30 až 100 °C/2 kPa (MEK fr. 30 až 100 °C/2 kPa) a zvyšok s t. v. nad 100 °C/2 kPa (MEK nad 100 °C/2 kPa), ktorý má tieto fyzikálno-chemické parametre: teplota (bod) vzplanutia = 204 °C; teplota (bod) horenia 226 °C; teplota (bod) vznietenia = 384 °C; brómové číslo = 21,8 g Br<sub>2</sub>/100 g; CHO = 1,31 % hmot.; OH = 0,0 % hmot.; číslo kyslosti = 197,0 mg KOH/g; číslo zmydelnenia = 430,3 mg KOH/g.

Odpeňovacia účinnosť všetkých troch vzoriek sa stanoví na aniónový tenzid polyglykolétersíran sodný o konc. 1 g/dm<sup>3</sup>. Stanovenie odpeňovacej účinnosti sa robí tak, že 100 cm<sup>3</sup> vodného roztoku uvedeného tenzidu sa opatrne vleje do odmerného valca

o objeme 500 cm<sup>3</sup> a uzatvorí zábrusovou zátkou. Štandardný roz- tok sa speňuje pri teplote 20 ± 2 °C prevracaním valca o 180 °C frekvenciou 50-krát/min. Zmeria sa výška peny a nespeneného roz- toku po uplynutí 1 min po ukončení speňovania. Penivosť štandar- du P<sub>g</sub> (v %) sa vypočítava zo vzťahu  $P_g = \frac{a}{b} \cdot 100$ , v ktorom a = = výška peny (cm), b = výška nespeneného roztoku (cm). Odpeňova- cia účinnosť prípravku - odpeňovača sa stanovuje podobne, ale s tým rozdielom, že k 100 cm<sup>3</sup> štandardného roztoku sa pridá od- peňovač v množstve 0,05 g (1 kvapka) a stanoví sa penivosť P<sub>o</sub> (v %) štandardu spolu s odpeňovačom.

Týmto postupom stanovená odpeňovacia účinnosť destilačných zvyškov (MEK) je 59,5 %; frakcie o t. v. 30 až 100 °C/2 kPa (MEK fr. 30 až 100 °C/2 kPa) je 0 %, ale zvyšku s t. v. nad 100 °C/2 kPa (MEK nad 100 °C/2 kPa) je 74,4 %.

#### Príklad 2

Ako odpeňovač sa použijú ťažké podiely z destilácie alde- hydov, resp. surového oxoproduktu vyrobeného hydroformyláciou pro- pylénu oxidom uholnatým a vodíkom, teda po oddestilovaní n-butyraldehydu (ktorý ide na aldolizáciu a hydrogenáciu na výrobu 2-e- tylhexanolu ako hlavného produktu, ako aj na hydrogenáciu n-bu- tyraldehydu na n-butanol) a izobutyraldehydu (ktorý ide na hydro- genáciu), destilačný zvyšok kyslíkatých organických produktov, zvlášť po ich hydrolýze hydroxidom sodným a regenerácii kobal- tového katalyzátora, resp. tiež regenerácii kyselín C<sub>8</sub>, pozostá- vajúci z kyslíkatých organických zlúčenín, označované tiež ako OXO-TP (oxo-ťažké podiely po hydrolýze lúhom). Ich priemerná mo- lekulová hmotnosť = 199,4 g.mol<sup>-1</sup>; brómové číslo = 21,69 g Br<sub>2</sub>/100 g; CHO voľné = 5,36 % hmot.; CHO viazané = 5,38 % hmot.; číslo kyslosti = 0,68 mg KOH/g. Odpeňovacia účinnosť OXO-TP je 51 %. V ďalšom sa z OXO-TP vydestilujú predné nižšievrúce podiely, pričom z nich pri teplote varu 25 až 100 °C/2 kPa vydestiluje 29 % hmot. Táto frakcia (OXO-TP 25 až 100 °C/2 kPa) má odpeňova- ciu účinnosť 50,3 %, pričom zvyšok (OXO-TP nad 100 °C/2 kPa) má odpeňovacia účinnosť 51,3 %. Tento zvyšok vákuovej destilácie má

teplotu (bod) horenia 116 °C; teplotu vzplanutia 102 °C; teplotu (bod) vznietenia 195 °C; brómové číslo = 22,7 g Br<sub>2</sub>/100 g; OH = 1,0 % hmot.; CHO = 1,29 % hmot.; číslo kyslosti = 1,41 mg KOH/g a číslo zmydelnenia = 74,3 mg KOH/g.

P R E D M E T   V Y N Á L E Z U

236 030

1. Odpeňovač alebo zmes odpeňovačov na báze organických zlúčenín, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že pozostáva z destiláčného zvyšku zo surového produktu výroby cyklohexanolu a/alebo cyklohexanónu oxidáciou cyklohexánu s číslom kyslosti 150 až 350 mg KOH/g, číslom zmydelnenia 350 až 600 mg KOH/g a/alebo vedľajších vyššievrúcich kyslíkatých organických produktov z hydroformylácie propylénu oxidom uhoľnatým s vodíkom.

2. Odpeňovač alebo zmes odpeňovačov podľa bodu 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že vedľajšie vyššievrúce kyslíkaté organické produkty z hydroformylácie propylénu oxidom uhoľnatým a vodíkom pozostávajú z 50 až 100 % zo zmesi kyslíkatých organických zlúčenín s teplotou varu 110 až 210 °C/2 kPa, pričom priemerné číslo ich zmydelnenia je v rozsahu 30 až 100 mg KOH/g.