

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 103646

**Patent dodatkowy
do patentu _____**

Zgłoszono: 21.04.76 (P. 188969)

Pierwzeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 07.11.77

Opis patentowy opublikowano: 31.10.1979

Int. Cl.² C09K 3/18

Twórcy wynalazku: Janusz Bereś, Alfons Rataj, Gerard Bekierz, Antoni Zielasko,
Antoni Kandzia, Józef Lubos, Franciszek Ślanina

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej
„Blachownia”, Kędzierzyn-Koźle (Polska)

Środek obniżający temperaturę krzepnięcia wodnych roztworów

Przedmiotem wynalazku jest środek niezamarzający, pozwalający na obniżenie temperatury krzepnięcia roztworów wodnych i zapobiegający zbrylaniu się materiałów sypkich, zwłaszcza węgla i rud metali w okresie zimowym.

W praktyce przemysłowej dla obniżenia temperatury zamarzania wody, względnie roztworów wodnych, w okresie zimowym, głównie w komunikacji i transporcie, stosuje się dotychczas różnorodne środki oparte na związkach nieorganicznych i organicznych. Są to najczęściej sole, takie jak chlorki lub siarczany sodu i wapnia, glikole i poliglikole oraz nafta i inne frakcje węglowodorów ciekłych.

Stosowanie znanych dotychczas środków w postaci wodnych roztworów chlorków lub siarczanów powoduje straty z powodu silnej korozji metali, bądź też stwarza zagrożenie pożarowe w przypadku użycia do tych celów frakcji węglowodorowych. Stosowane również roztwory glikolu etylenowego są wprawdzie niepalne i nie powodują korozji, jednakże dla uzyskania założonego obniżenia temperatury krzepnięcia konieczne jest stosowanie ich w postaci stężonych wodnych roztworów, co przy wysokiej ich cenie, ogranicza ich zastosowanie i wyklucza użycie dla zabezpieczenia przed zbryleniem materiałów masowych w transporcie.

Istota wynalazku polega na tym, że środek niezamarzający sporządza się na bazie frakcji ubocznych, uzyskiwanych w procesie wydzielania kwasu akrylowego z produktów katalitycznego utleniania propylenu. Frakcje te w postaci wodnych roztworów zawierające głównie kwas akrylowy, obok mniejszych ilości kwasu octowego i propionowego oraz aldehydów i polimerów, traktuje się tlenkami, wodorotlenkami i/lub węglanami metali alkalicznych, metali ziem alkalicznych i/lub amonu, dla zobojętnienia zawartych tam organicznych kwasów. Środek niezamarzający składa się z 5–50 części wagowych soli kwasu akrylowego i 40–95 części wagowych wody, 0–10 części wagowych soli kwasu poliakrylowego oraz 0–20 części wagowych glikolu etylenowego lub polietylenowego, a przy udziale wszystkich trzech podstawowych składników i ich zawartości leżącej w górnym zakresie, ilość wody w środku stanowi uzupełnienie do 100 części wagowych.

Okazało się bowiem, że roztwory wodne kwasu akrylowego, względnie międzyfrakcje zawierające kwas akrylowy, zobojętnione odpowiednimi tlenkami, wodorotlenkami metalicznymi lub węglanami, na przykład

sodu, potasu wapnia, magnezu lub amonu wykazują niską temperaturę krzepnięcia. I tak na przykład temperatura zamarzania wodnego roztworu kwasu akrylowego zobojętnionego wodorotlenkiem sodu, zawierającego 15% wagowych suchej masy, posiada temperaturę zamarzania równą $-13,5^{\circ}\text{C}$, podczas gdy roztwory wodne zawierające sam glikol etylenowy, względnie glikol polietylenowy, o takim samym stężeniu, krzepną odpowiednio w temperaturze -7 i -5°C . Różnica ta uwydatnia się jeszcze bardziej przy wyższych stężeniach. I tak 30%-owy wodny roztwór kwasu akrylowego zobojętniony wodorotlenkiem amonu krzepnie w temperaturze $-21,5^{\circ}\text{C}$, a zobojętniony tlenkiem magnezu w temperaturze -24°C .

Środek niezamarzający według wynalazku jest niezwykle efektywny i dodany nawet w niewielkich ilościach do wody lub roztworów wodnych różnych substancji powoduje znaczne obniżenie ich temperatury krzepnięcia. Ogromną zaletą środka według wynalazku jest całkowita niepalność i nietoksyczność, doskonała rozpuszczalność w wodzie i roztworach wodnych, brak lotności i brak zapachu oraz brak działania korodującego. Dalszą zaletą, szczególnie interesującą od strony praktycznej, jest możliwość otrzymania środka niezamarzającego przy użyciu tanich odpadowych surowców. Ponadto środek według wynalazku daje się łatwo zagęszczać przy użyciu konwencjonalnych środków zagęszczających dla uzyskania płynu o żądanej lepkości, charakteryzującego się zwiększoną adhezją, co jest szczególnie istotne w przypadku konieczności utrzymania niezamarzającej powłoki na materiałach sypkich w dłuższym okresie czasu i przy powlekanii pionowych ścian i powierzchni środków transportu w sezonie zimowym. Z podobnym skutkiem zamiast kwasu akrylowego stosować można różnego typu odpady, na przykład odpady surowego kwasu akrylowego z kolumny rozdzielczej wytwórni kwasu akrylowego lub też silnie rozcieńczoną pozostałość, o zawartości 2–2,5% kwasu akrylowego, z kolumny odpędowej wytwórni akroleiny. W tym ostatnim przypadku produkt po zobojętnieniu należy zatężyć do zawartości 15 do ok. 50% suchej masy.

W celu podwyższenia lepkości środka i poprawienia jego zdolności adhezyjnych można wprowadzać do niego różne typowe zagęszczacze, takie jak skrobia, żelatyna, gliceryna, poliglikole i inne, które rozpuszczają się bardzo dobrze w stosowanych roztworach nie powodując wytrącania składników lub pogorszenia mrozoodporności. Najlepiej jednak do tego celu nadaje się roztwór kwasu poliakrylowego, zobojętniony wodorotlenkiem lub węglanem metalu alkalicznego lub amonu. I tak przez zobojętnienie wodorotlenkiem sodu 25% wodnego roztworu kwasu akrylowego, zawierającego 6,7% wagowych kwasu poliakrylowego, otrzymuje się produkt, który jest gęstą, silnie przyczepną cieczą, o lepkości 98 cP i temperaturze krzepnięcia -16°C . W przypadku sporządzania środka niezamarzającego według wynalazku przy użyciu odpadów produkcyjnych z procesu katalitycznego utleniania propylenu, dodatek oddzielnie przygotowanego polimeru, celem zagęszczenia płynu, nie jest na ogół konieczny, a to dzięki obecnym tam w większej lub mniejszej ilości polimerom kwasu akrylowego.

Dla sporządzania środka niezamarzającego według wynalazku, stosować można także inne dodatki, jak środki pianotwórcze, inhibitory korozji, emulgatory i inne. Można też, dla uzyskania efektów synergicznych, wprowadzać dodatkowo inne znane substancje obniżające temperaturę krzepnięcia. I tak na przykład produkt, otrzymany przez zobojętnienie 15%-owego roztworu kwasu akrylowego roztworem NaOH, z dodatkiem 15% wagowych glikolu etylenowego, krzepnie w temperaturze $-21,5^{\circ}\text{C}$, zaś z dodatkiem 15% wag. glikolu polietylenowego o ciężarze cząsteczkowym ~ 400 , w temperaturze $-17,5^{\circ}\text{C}$. Zamiast wymienionych wyżej dodatków, dla sporządzenia środka niezamarzającego według wynalazku, stosować można także inne odpady produkcyjne, zawierające składniki nadające otrzymywanym produktom dodatkowe zalety, jak podwyższoną lepkość, zdolność pienienia i podobne, korzystne zwłaszcza jest użycie bogatych w poliglikole pozostałości destylacyjnych z wytwórni glikolu etylenowego. W tym przypadku, w związku z wysoką zawartością NaOH w omawianych odpadach, środek niezamarzający według wynalazku otrzymać można przez ich zmieszanie w odpowiedniej proporcji z odpadami produkcyjnymi z instalacji utleniania propylenu, zawierającymi kwas akrylowy lub jego polimery.

Przykład I. 30% wodny roztwór kwasu akrylowego zobojętniono za pomocą stałego węgla magnezu do pH 7. Produkt, po przesączeniu charakteryzował się temperaturą krzepnięcia -24°C .

Przykład II. Pozostałość z kolumny rozdzielczej, o zawartości 15% kwasu akrylowego, doprowadzono za pomocą tlenku wapnia do pH 7,5. Roztwór krzepnie w temperaturze -8°C . W tablicy 1 zestawiono temperatury krzepnięcia roztworów wodnych akrylanów, otrzymanych w wyniku zobojętnienia za pomocą wodorotlenków sodu, potasu i amonu, roztworów o różnym stężeniu kwasu akrylowego.

T a b l i c a I

Przykład	Stężenie kwasu akrylowego (% wag.)	Temperatury krzepnięcia po zobojętn. °C		
		NaOH	KOH	NH ₄ OH
III	30	—	—	—21,5
IV	20	—	— 13,5	—12,0
V	15	— 13,5	8,5	—9,2
VI	10	— 6,5	— 4,5	— 6,0
VII	5	— 2,0	— 3,0	— 2,0

Tablica II obejmuje przykłady obrazujące sporządzanie płynów niezamarzających przez zobojętnienie odpadowego kwasu akrylowego, z udziałem glikolu etylenowego i polietylenowego.

T a b l i c a II

Przykłady	Stężenie kwasu akrylowego zobojętn. NaOH (% wag.)	Dotatek	Stężenie dodatku (% wag.)	Temperatura krzepnięcia (°C)
VIII	15	—	—	— 13,5
IX	—	glikol etylenowy	15	— 7,0
X	15	glikol etylenowy	15	— 21,5
XI	5	glikol etylenowy	10	— 8,0
XII	—	glikol poli- etylenowy 400	15	— 5,0
XIII	15	glikol poli- etylenowy 400	15	— 17,5

W tablicy III zestawiono przykłady ilustrujące wpływ dodatku kwasu poliakrylowego na podwyższenie lepkości płynów niezamarzających według wynalazku.

T a b l i c a III

Przykład	Stężenie kwasu akrylowego zobojętn. NaOH (% wag.)	Stężenie kwasu poliakrylowego zobojętn. NaOH (% wag.)	gęstość g(cm ³)	lepkość (cP)	temperat. krzepn. (°C)
XIV	20,0	6,7	1,125	98,0	— 16
XV	22,0	5,8	1,130	83,0	— 18
XVI	24,0	4,8	1,040	53,4	— 21

Przykład XVII 3000 g pozostałości z kolumny rozdzielczej z procesu otrzymywania akroleiny, o zawartości 1,97% wagowych kwasu akrylowego, 0,46% wagowych kwasu octowego, zawierającej ślady akroleiny i aldehydu octowego, doprowadzono za pomocą 40%-go roztworu NaOH do pH 6,4 i zatężono przez odparowanie wody do zawartości 49% wagowych suchej masy. Otrzymany produkt krzepnie w temperaturze -55°C .

Przykład XVIII. Analogicznie jak w przykładzie XVII 3000 g w/w pozostałości zobojętniono za pomocą technicznego tlenku magnezu do pH 7,5 i zatężono przez odparowanie wody do zawartości 38% wagowych suchej masy. Otrzymany produkt krzepnie w temperaturze -27°C .

Przykład XIX. Analogicznie jak w przykładzie XVII 3000 g pozostałości zobojętniono za pomocą technicznego tlenku wapnia do pH 7,5 i zatężono przez odparowanie wody do zawartości 45,8% wagowych suchej masy. Produkt krzepnie w temp. -40°C .

Przykład XX. 1000 g kondensatu z produkcji kwasu akrylowego o zawartości:

27,7% wag. kwasu akrylowego

0,84% wag. kwasu octowego

0,03% wag. akroleiny

i 0,02% wag. aldehydu octowego zobojętniono za pomocą tlenku magnezu do pH 7,5. Produkt krzepnie w temp. -29°C .

Zastrzeżenie patentowe

Środek obniżający temperaturę krzepnięcia wodnych roztworów oraz zabezpieczający przed zbrylaniem się materiałów sypkich podczas transportu i w czasie magazynowania w okresie zimowym, zawierający glikole i poliglikole, z n a m i e n n y t y m , że zawiera zobojętnioną tlenkami, wodorotlenkami i/lub węglanami metali alkalicznych, metali ziem alkalicznych i/lub amonu, frakcję uboczną z procesu wydzielania kwasu akrylowego z produktów katalitycznego utleniania propylenu, zawierające produkty powstające w procesie utleniania propylenu, głównie kwas akrylowy i niewielkie ilości kwasu octowego, kwasu propionowego polimerów i aldehydów i składa się z 5–50 części wagowych soli kwasu akrylowego, 0–10 części wagowych soli kwasu poliakrylowego, 0–20 części wagowych glikolu etylenowego lub glikolu polietylenowego, 40–95 części wagowych wody oraz innych związków jak sole kwasu octowego, propionowego i aldehydy w ilości nie przekraczającej sumarycznie 5% wagowych.