



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

256743
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 31/24

(22) Prihlášené 30 12 85
(21) {PV 10115-85}

(40) Zverejnené 17 09 87

(45) Vydané 15 11 88

(75)
Autor vynálezu

VANKO MILAN ing. CSc., KOMORA LADISLAV ing. CSc.,
HRÁZSKY František ing. CSc., PRIEVIDZA, PALO ONDREJ ing.,
HUMENNÉ, CHOCHOLÁČEK LUDOVÍT ing., KOVÁČ JOZEF ing.,
MICHALOVCE, ČERNÝ JOZEF, HUMENNÉ

(54) Spôsob regulácie rektifikácie formaldehydu z reakčného roztoku
pri výrobe pentaerytritolu

1

Rieši sa novým spôsobom riadenie rektifikácie formaldehydu z reakčného roztoku pri výrobe pentaerytritolu.

Pri konštantnom prietoku vykurovacej pary do varáka rektifikačnej kolóny sa mení refluxný pomer tak, že pri zvýšení obsahu formaldehydu v roztoku odchádzajúcom zo spodu kolóny nad žiadanú hodnotu 0,1 % hmot. sa refluxný pomer znižuje a naopak, pri znížení obsahu formaldehydu v destiláte pod žiadanú hodnotu sa zvyšuje. Pritom koncentrácia formaldehydu v destiláte sa pohybuje v intervale 8,0 až 20 % hmot., pri tlaku v kolóne udržívaním na konštantnej hodnote reguláciou tlaku pary, vyrábanej v kondenzátore kolóny, v rozmedzí 0,20 až 0,40 MPa.

2

Vynález sa týka nového spôsobu regulácie rektifikácie formaldehydu z reakčného roztoku pri výrobe pentaerytritolu, pozostávajúceho hlavne z vody, rozpusteného pentaerytritolu, mravčanu vápenatého a formaldehydu, ako aj menšieho množstva metanolu, a niektorých ďalších spodín reakcie formaldehydu s acetaldehydom v alkalickom prostredí a nadväzujúcej neutralizácie alkalického činidla kyselinou mravčou.

Obsah formaldehydu v reakčnom roztoku je premenlivý. Závisí od použitého molárneho pomeru formaldehyd : acetaldehyd a spôsobu stabilizácie tohto pomeru. Obvykle sa koncentrácia formaldehydu pohybuje v rozmedzí 3,0 až 6,0 % hmot. v nástreku do zariadenia na jeho oddelenie rektifikáciou.

Oddelenie formaldehydu z reakčného roztoku sa môže účinne uskutočniť len rektifikáciou za zvýšeného tlaku oproti atmosférickému, lebo vtedy sa získava parná fáza bohatšia na formaldehyd oproti kvapalnej fáze. Pri rektifikácii za tlaku nižšieho, ako je atmosférický sa získava parná fáza chudobnejšia na formaldehyd ako rovnovážna kvapalná fáza. Rovnováha sústavy formaldehyd — voda je všeobecne veľmi zložitá, závisí veľmi od pracovného tlaku, komplikuje ju vznik pseudoazeotropných zmesí a aj obsah iných látok, napr. metanolu má vplyv na priebeh rektifikácie.

Z toho dôvodu je oddeľovanie formaldehydu z reakčného roztoku pri výrobe formaldehydu náročné jednak na stabilizáciu dôležitých technologických podmienok a jednak na voľbu a spôsob ich zmeny pre dosiahnutie požadovaného stupňa delenia. Základnou požiadavkou delenia je, aby obsah formaldehydu v reakčnom roztoku, odchádzajúcim zo spodu rektifikačnej kolóny nebol vyšší ako 0,1 % hmot.

Vyšší obsah formaldehydu spôsobuje problémy v kryštalizácii pentaerytritolu a znižuje jeho výťažok. Z toho dôvodu sa vyžaduje taká regulácia, ktorá v maximálnej miere zamedzí prienik väčšieho množstva formaldehydu do zbytkov, odchádzajúcich zo spodu rektifikačnej kolóny. Pritom sa rektifikácia musí uskutočniť takým spôsobom, aby reakčný roztok, obsahujúci formaldehyd, bol čo najmenej vystavený nepriaznivému pôsobeniu vysokej teploty, pri ktorej sa rektifikácia musí uskutočniť. Tým sa obmedzuje tvorba sirupovitých látok a zvyšuje sa tak účinnosť regenerácie formaldehydu.

Tieto problémy neboli doteraz uspokojivo vyriešené. Obvykle sa postupovalo tak, že sa znižoval obsah varákov na minimálnu mieru pri zachovaní potrebnej vykurovacej plochy, prípadne sa miesto nepriameho ohrevu použilo stripovanie priamou parou, alebo sa použila kombinácia oboch spôsobov. Tieto postupy sú popísané v niektorých starších i novších patentových spisoch, napr. vo Fran. pat. 1 349 534 a čsl. AO číslo 223 666.

Tieto riešenia sa ukázali ako nevýznamné

z hľadiska strát formaldehydu, resp. ovplyvňovania tvorby sirupovitých látok, lebo sa týkali tej časti rektifikačnej kolóny, kde sa už za normálnej prevádzky prakticky nevyskytuje žiadny formaldehyd, z ktorého by ešte v danom prostredí mohli vzniknúť sirupovité látky.

Pritom sa ukázalo, že priebeh rektifikácie formaldehydu z reakčného roztoku pri výrobe pentaerytritolu na danom rektifikačnom zariadení je ovplyvňovaný predovšetkým systémom stabilizácie dôležitých technologických parametrov, ich automatickou reguláciou a nekonvenčným riadením parametrov ovplyvňujúcich deliacu schopnosť ochudobňovacej časti rektifikačnej kolóny.

Pre orientáciu pri posudzovaní tohto rektifikačného problému treba uviesť, že pri rektifikácii formaldehydu z vodného roztoku formaldehydu je iba nevýrazný teplotný gradient a je veľmi závislý od pracovného tlaku. Namerané rozvážne údaje od viacerých autorov nie sú konzistentné a pri sledovaní priebehu rektifikácie sa zistili anomálie v koncentračnom a teplotnom profile kolóny. Podrobnejšie informácie o týchto problémoch nájdeme v monografii J. F. Walkera „Formaldehyde“, II. vyd., New York 1953 v kapitole o rektifikácii roztokov formaldehydu. Rovnováha kvapalina — para zmesi formaldehyd — voda pri zvýšenom tlaku je spracovaná aj v novšej práci v článku v Žurnale Prikladnoj Chimii 50 (1), 39 z roku 1977.

Je zrejmé, že dobrý výsledok za takýchto okolností sa môže dosiahnuť len nekonvenčným spôsobom riadenia rektifikačného procesu a automatickej regulácie, najmä ak sú vysoké požiadavky na hlboké odstránenie formaldehydu z kvapalnej zmesi pri minimalizácii expozície roztoku formaldehydu pri vysokých teplotách.

Ukázalo sa, že pri rektifikácii formaldehydu z reakčného roztoku pri výrobe pentaerytritolu je možné dosiahnuť požadovanú koncentráciu formaldehydu 0,1 % hmot. pri súčasnej minimalizácii tvorby sirupovitých látok novým spôsobom regulácie rektifikácie, spočívajúcim v tom, že pri konštantnom, automatickou reguláciou udržiavanom prívode vykurovacej pary do varáka rektifikačnej kolóny sa znižuje refluxný pomer pri zvýšenom obsahu formaldehydu v zbytkoch, odchádzajúcich zo spodu rektifikačnej kolóny a opačne, pričom tlak a teploty v kolóne sa udržiavajú automatickou reguláciou tlaku pary, vyrábanej v kondenzátore rektifikačnej kolóny.

Pri tomto spôsobe regulácie rektifikácie formaldehydu sa dosahuje prekvapujúci účinok v zlepšení deliacej schopnosti spodnej časti kolóny pri súčasnom znižovaní refluxného pomeru. Ďalej sa pri tomto spôsobe regulácie rektifikácie účinne zamedzuje prieniku formaldehydu do nadväzujúcich uzlov výroby pentaerytritolu a aj tvorba si-

rupovitých látok je menšia v porovnaní s inými spôsobmi regulácie rektifikácie. Vysvetlenie tohto pozitívneho účinku nie je jednoznačné. Môže súvisieť so zachovaním charakteru varu v spodnej časti kolóny, ale rovnako môže vyplývať z anormálneho správania sa vodných roztokov formaldehydu pri rektifikácii a zo skrátenia doby expozície vysokej teploty na roztok s vyššou koncentráciou formaldehydu.

Ďalej sú uvedené príklady, ktoré ilustrujú, ale nevymedzujú hranice nového spôsobu riadenia rektifikácie.

Príklad 1

Rektifikácia formaldehydu s reakčného roztoku pri výrobe pentaerytritolu sa uskutočňuje na zariadení, znázornenom na obr. 1. Schéma zariadenia je zjednodušená a nie sú na nej zakreslené aparáty, prepojenia a regulačné obvody, ktoré nesúvisia priamo s predmetom prihlášky.

Uzlovým aparátom je rektifikačná kolóna 1, vystrojená varákom 7, kondenzátorom 15 a predohrievačom nástreku 5. Zneutralizovaný reakčný roztok sa privádza potrubím 2 do predohrievača nástreku 5 a odtiaľ nástrekovým potrubím 6 do rektifikačnej kolóny 1. Množstvo nástreku je udržiavané na konštantnej hodnote regulačným obvodom 3. Predohrievač nástreku je opatrený prívodom pary 4. Varák 7 je opatrený prívodom pary 9, ktorej prietok je udržiavaný regulačným obvodom prietoku pary 8 na konštantnej hodnote, odpovedajúcej prívodu nástreku do kolóny. Varák 7 je cirkulačného typu, napojený na odťahové potrubie 10. Roztok pentaerytritolu zbavený formaldehydu odchádza z kolóny na ďalšie spracovanie odberovým potrubím 11.

Pary z kolóny 1 odchádzajú parným potrubím 13 do kondenzátora 15, ktorý je opatrený prívodom potrubím 16 kondenzátu, odťahovým potrubím 19 destilátu a odťahom pary, opatreným regulačným obvodom tlaku 17. Destilát priteká do medzizásobníka 20 odkiaľ sa odoberá regenerát v množstve, odpovedajúcom privedenému formaldehydu v nástreku, sa vedie na ďalšie použitie.

Reflux sa čerpá čerpadlom 12 refluxným potrubím 14. Množstvo refluxu je udržiavané diaľkovo ovládaným regulačným obvodom prietoku refluxu 18, prestavovaným ručne alebo automaticky podľa obsahu formaldehydu na spodu kolóny. Automatické prestavovanie prietoku refluxu nie je na schéme zakreslené.

V tomto príklade sa do rektifikačnej kolóny 1 kontinuálne privádza reakčný roztok zneutralizovaný kyselinou mravčiou na priemernú hodnotu $\text{pH} = 5,68$. Privádzaný reakčný roztok obsahuje okrem reakčných splodín aj nezreagovaný formaldehyd. Jeho množstvo závisí od použitého prebytku formaldehydu oproti stechiometrickému pome-

ru reakcie formaldehydu s acetaldehydom na pentaerytritol. Priemerný obsah formaldehydu v tomto príklade bol 4,41 % hmot. Reakčný roztok okrem voľného formaldehydu obsahoval priemerne 7,6 % hmot. pentaerytritolu včítanie diperitaerytritolu, 1,5 % hmot. metanolu, 5,5 % hmot. rozpusteného mravčanu vápenatého, 0,35 % hmot. hydroxidu vápenatého a 0,20 % hmot. sirupov. Zostatok bola voda. Reakčný roztok uvedeného zloženia sa privádzal do rektifikačnej kolóny 1 po predohriatí v predohrievači nástreku 5 na teplotu 85 °C. Teplota vo varáku 7 bola 152 °C, teplotný spád po výške kolóny bol 2 °C. Tlak v kolóne bol regulovaný udržiavaním tlaku vyrábanej pary v kondenzátore 15 na hodnote 0,32 MPa. Rektifikácia formaldehydu sa v tomto príklade riadila tak, že pri automaticky udržiavanom konštantnom prietoku nástreku v množstve 15 500 kg · h⁻¹ a pri automaticky udržiavanom konštantnom prietoku pary o tlaku 1,0 MPa do varáka 7 sa zmenou refluxného pomeru udržiavala koncentrácia formaldehydu v destiláte na priemernej hodnote 14,0 % hmot. v rozmedzí $\pm 1,0$ % hmot. abs. Pri tomto spôsobe riadenia rektifikácie sa menil refluxný pomer v rozmedzí 1 : 1 až 1,5 : 1. Obsah formaldehydu v roztoku odchádzajúcom zo spodu kolóny sa pohyboval v rozmedzí 0,04 až 0,06 % hmot. Požadovaný maximálny obsah formaldehydu v tomto roztoku je 0,1 % hmot.

Pri tomto spôsobe riadenia rektifikácie sa dosiahol trvale stabilný chod kolóny pri dodržaní požadovaných parametrov. Obsah formaldehydu v roztoku odchádzajúcom zo spodu kolóny bol vždy pod dovolenou maximálnou hranicou a obsah sirupov bol rovnaký ako v nástreku. Tým sa dosiahla prakticky úplná regenerácia nezreagovaného formaldehydu. Dôležitou výhodou bolo udržiavanie koncentrácie formaldehydu na stabilnej hodnote, čím sa zjednodušilo dávkovanie surovín pri jeho opätovnom použití v reakčnom systéme.

Príklad 2

Zariadenie a postup sú rovnaké, ako v príklade 1, až na koncentráciu formaldehydu v destiláte, ktorá sa v tomto príklade postupne zvýšila na 21 % po 3hodinovom chode pri zvýšení refluxného pomeru na hodnotu 2,3 : 1. Pri ostatných rovnakých podmienkach sa priemerný obsah formaldehydu v roztoku, odchádzajúcom zo spodu kolóny zvýšil na hodnotu 0,105 % hmot., čo už bola hodnota nad dovolenou hranicou 0,1 % hmot. Z uvedených dôvodov sa znížil refluxný pomer na hodnotu 1,8, čím sa postupne znížila koncentrácia formaldehydu v destiláte na 13 až 15 % hmot. a v priebehu 2 h poklesla koncentrácia formaldehydu vo varáku na 0,08 % hmot.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Spôsob riadenia rektifikácie formaldehydu z reakčného roztoku pri výrobe pentaerytritolu, vyznačujúci sa tým, že pri konštantnom prietoku vykurovacej pary do varáka rektifikačnej kolóny sa mení refluxný pomer tak, že pri zvýšení obsahu formaldehydu v roztoku pdchádzajúcom zo spodu kolóny, nad žiadanú hodnotu 0,1 % hmot., sa refluxný pomer nižuje a naopak, pri znížení obsahu formaldehydu v destiláte pod žia-

danú hodnotu sa refluxný pomer zvyšuje, pričom koncentrácia formaldehydu v destiláte sa pohybuje v rozmedzí 8,0 až 20,0 % hmot., s výhodou v rozmedzí 12,0 až 16,0 % hmot. pri tlaku v kolóne, udržovanom na konštantnej hodnote reguláciou tlaku pary vyrábanej v kondenzátore kolóny na konštantnej hodnote v rozmedzí 0,20 až 0,40 MPa.

1 list výkresov

256743

