



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

249893
(11) (B1)

[51] Int. Cl.⁴
C 07 C 31/24

(22) Prihlášené 28 11 84
(21) [PV 9147-84]

(40) Zverejnené 18 09 86

(45) Vydané 15 03 88

(75)
Autor vynálezu

LIHVÁR MILAN ing. CSc., MICHALOVCE, BINDAS JÁN, VRANOV nad
Topľou, ČORNÝ JOZEF, HUMENNÉ, OLEJNÍK VINCENT ing., STRÁŽSKE,
AMBROŽ FRANTIŠEK ing., CHOCHOLÁČEK LUDOVÍT ing.,
ŽEDÉNYI MIKULÁŠ ing., MICHALOVCE, KOLESÁR JÁN, ing., STRÁŽSKE

(54) Spôsob ukončovania reakcie formaldehydu s acetaldehydom pri výrobe
pentaerytritolu

1

2

Riešenie sa týka spôsobu ukončovania reakcie formaldehydu s acetaldehydom a hydroxidmi alkalických kovov a/alebo zemín pôsobením vodného roztoku zmesi kyselín mravčej a octovej, vznikajúcich pri výrobe cyklohexanónu v procese oxidácie cyklohexánu vzduchom. Tento roztok sa získava v procese separácie cyklohexánu, cyklohexanolu a cyklohexanónu z reakčnej zmesi procesu oxidácie cyklohexánu od vedľajších produktov.

Výhodou postupu je zvýšenie výroby mravčanu vápenatého o cca 170 kg na tonu vyrobeného pentaerytritolu, zníženie nákladov na biologické čistenie odpadných vôd z výroby cyklohexanónu a zníženie nákladov na výrobu pentaerytritolu.

Vynález sa týka spôsobu ukončovania reakcie formaldehydu s acetaldehydom a hydroxidmi alkalických kovov a/alebo zemín v procese výroby pentaerytritolu.

Ako reakčné činidlo v reakčnom stupni priemyselnej výroby pentaerytritolu sa v súčasnosti výhradne používa hydroxid sodný a hydroxid vápenatý. Pred spracovaním reakčných roztokov získaných z formaldehydu a acetaldehydu v prostredí alkalického reakčného činidla je okrem odstránenia v reakcii nezreagovaného formaldehydu potrebné uskutočniť zrušenie alkality reakčného prostredia.

Neutralizáciu reakčného činidla je možné urobiť pred alebo po odstránení zbytkového formaldehydu z reakčného roztoku, a to podľa toho, či odstránenie formaldehydu je uskutočňované chemicky formozačnou reakciou alebo destilačne, najčastejšie rektifikáciou.

Na ukončenie reakcie s ohľadom na ďalšie spracovanie roztoku sa výber neutralizačnej kyseliny riadi podľa druhu reakčného činidla. V starších procesoch výroby pentaerytritolu, využívajúcich ako alkalické reakčné činidlo hydroxid vápenatý, sa na zrušenie alkality reakčného prostredia používa kyselina sírová (brit. pat. č. 599 357 a č. 742 159, US pat. č. 2 951 095, NSR pat. č. 1 048 568, ZSSR pat. č. 585 149). Známe je tiež používanie kyseliny oxálovej (brit. pat. č. 608 954). Kyselina sírová sa používa nielen na ukončovanie reakcie, ale aj na úplné odstránenie vápnikového katiónu z reakčného roztoku pred jeho spracovaním.

Nevýhodou použitia kyseliny sírovej, ale aj oxálovej na neutralizáciu reakčnej zmesi je vznik nerozpustného síranu vápenatého, alebo oxalátu vápenatého ako nežiadúcich odpadov výroby a kyslých brydových kondenzátov zo stupňa zakoncentrovania reakčných roztokov.

Starším spôsobom odstránenia hydroxidu vápenatého z reakčného systému po ukončení reakcií vedúcich k tvorbe pentaerytritolu je použitie ako neutralizačného činidla uhličitánu amónneho, hydrogénuhličitánu amónneho alebo zmesi oxidu uhličitého a čpavku, pričom ger. pat. č. 845 194 chráni použitie uhličitánu amónneho na odstránenie v reakcii nezreagovaného hydroxidu vápenatého.

V postupoch podľa brit. pat. č. 857 804, US pat. č. 2 373 717 a DD pat. č. 156 478 sa uhličitánu amónny, hydrogénuhličitánu amónny, alebo zmes oxidu uhličitého a čpavku používa na úplné odstránenie vápnikového katiónu z reakčného roztoku vo forme nerozpustného uhličitánu vápenatého. Popísané ale nevyužívané je zrušenie alkality reakčného prostredia pôsobením kyseliny chlórovodíkovej (US pat. č. 2 951 095).

V tzv. sódovej technológii výroby pentaerytritolu sa ako neutralizačný reagent používa uhličitánu sodný, pričom proces sa uskutočňuje tak, že v stupni neutralizácie

súčasne dochádza k úplnej výmene vápnikového katiónu v mravčane za sodíkový (US pat. č. 2 612 526, ger. pat. č. 1 065 399). Modifikáciou uvedeného postupu je spôsob, podľa ktorého následne po aplikácii uhličitánu sodného a filtrácii nerozpustného uhličitánu vápenatého je zrušenie alkality reakčného prostredia uskutočňované kyselinou mravčou.

Známe je tiež ukončovanie reakcie formaldehydu s acetaldehydom a hydroxidom vápenatým jeho inaktiváciou na uhličitánu vápenatú pôsobením oxidu uhličitého (švajč. pat. č. 218 638, US pat. č. 2 407 290, čs. AO č. 127 899, čs. AO č. 151 303, čs. AO číslo 189 969, ger. pat. č. 1 065 399, DAS číslo 1 006 409). Využívaný je spôsob odstránenia nezreagovaného hydroxidu vápenatého s dvojstupňovou neutralizáciou, v prvom stupni pôsobením oxidom uhličitým na sústavu nerozpustného uhličitánu vápenatého a rozpustného hydrogénuhličitánu vápenatého, v druhom stupni po oddelení uhličitánu vápenatého je hydrogénuhličitánu z reakčného roztoku odstránený s kyselinami tvoriacimi s vápnikovým katiónom dobré rozpustné soli, s výhodou pôsobením kyselinou mravčou alebo octovou (čs. AO č. 187 997).

Chránený je postup zrušenia alkality reakčného roztoku odfiltrovaním nezreagovaného hydroxidu vápenatého s kyselinou mravčou (US pat. č. 2 360 186, US pat. číslo 2 464 167).

Uvedené postupy sa spravidla využívajú v procesoch, v ktorých je v reakčných stupňoch používaný mólový pomer formaldehydu k acetaldehydu nižší ako 5 : 1. Pri vyšších mólových pomeroch aldehydov je nevýhodou uvedených postupov zrušenie alkality filtrácie nerozpustných solí vápnika z roztoku s obsahom formaldehydu a kyseliny mravčej, ktorá je z hľadiska pracovného prostredia a použitých materiálov náročná.

V technológiach pracujúcich s hydroxidom vápenatým je však najvýhodnejšie ukončenie reakcie pôsobením kyselinou mravčou (brit. pat. č. 732 015, brit. pat. číslo 873 971, US pat. č. 2 790 011, čs. AO číslo 186 549).

V procesoch výroby pentaerytritolu používajúcich ako alkalické reakčné činidlo hydroxid sodný sa v súčasnosti už nevyužíva spôsob ukončovania reakcie kyselinou sírovou (brit. pat. č. 608 954, US pat. číslo 2 790 836). Výhradne používanými neutralizačnými činidlami v tzv. sodíkových technológiach výroby pentaerytritolu sú kyselina mravčia a kyselina octová (brit. pat. číslo 757 564, brit. pat. č. 742 159, US pat. číslo 2 951 095, US pat. č. 2 790 836, tal. pat. číslo 626 223).

Výhodou ich použitia je vznik vo vode rozpustného mravčanu alebo octanu vápenatého alebo sodného. Ešte výhodnejšie je použitie týchto kyselín vtedy, ak sú odpadnými, alebo vedľajšími produktami iných

technológii. Túto výhodu sme využili v postupe podľa vynálezu.

Podstatou tohto vynálezu je spôsob ukončovania reakcie formaldehydu s acetaldehydom a hydroxidmi alkalických kovov a/alebo zemín v procese výroby pentaerytritolu pôsobením vodného roztoku kyseliny mravčej a kyseliny octovej, ktorý pri výrobe cyklohexanonu z benzénu odpadá zo stupňa oxidácie cyklohexánu vzduchom. Reakcia formaldehydu s acetaldehydom sa môže ukončiť bez predchádzajúcej úpravy priamo týmto roztokom s obsahom 2 až 10 % hmot. kyseliny mravčej a 0,25 až 5 % kyseliny octovej alebo po jeho zahustení na vyššiu koncentráciu týchto kyselín.

V reakcii nezreagovaný hydroxid vápenatý je pôsobením zmesi kyseliny octovej a kyseliny mravčej konvertovaný na mravčan a octan vápenatý. Množstvo roztoku potrebného na ukončenie reakcie je určené požadovanou hodnotou pH výsledného roztoku v rozsahu 4,5 až 7,5, s výhodou 5,5 až 6,5 a koncentráciou z procesu oxidácie cyklohexánu odpadajúcich kyselín alebo koncentráciou kyselín v roztoku po jeho zahustení. Najčastejšie je kyselina mravčia v uvedenom roztoku o koncentrácii od 3,5 do 5 % hmot. a kyselina octová od 0,3 do 1,5 % hmot.

Separácia hlavného produktu reakcie, pentaerytritolu a vedľajšieho produktu mravčanu vápenatého, z neutralizovaných reakčných roztokov sa uskutočňuje ich zakoncentrovaním s následnou frakčnou kryštalizáciou a filtráciou. Pretože zahusťovanie uvedených roztokov sa uskutočňuje vo viacstupňovej vákuovej odparke (v čs. technológii v trojstupňovej) s indexom hospodárnosti vyšším ako 1,5, je výhodné na ukončovanie reakcie použiť priamo roztok kyselín z oxidácie cyklohexánu bez predchádzajúceho zakoncentrovania.

Octan vápenatý sa v dôsledku jeho dobrej rozpustnosti (43,6 g/100 g vody pri 0 °C a 34,3 g/100 g vody pri 100 °C) a malému množstvu, ktoré pri ukončovaní reakcie vzniká, v celom procese separácie mravčanu a octanu vápenatého nachádza v roztoku a z procesu výroby pentaerytritolu odchádza vo vedľajšom produkte tzv. sirupoch.

Kvalitatívne parametre pentaerytritolu a mravčanu vápenatého získaných z reakčných roztokov upravených pred ich spracovaním spôsobom podľa vynálezu sú na rovnakej úrovni ako po ich separácii z roztokov ukončovaných čistou kyselinou mravčou.

Použitie postupu podľa vynálezu má viac významných výhod oproti spôsobu ukončenia reakcie formaldehydu s acetaldehydom samotnou kyselinou octovou alebo kyselinou mravčou, zvlášť, ak je táto vyrábaná rozkladom časti mravčanu vápenatého z výroby pentaerytritolu kyselinou dusičnou.

Vyšší účinok sa dosiahne:

— zvýšením výroby mravčanu vápenatého o cca 200 kg na 1 t vyrobeného pentaerytritolu. V prevádzkovom odskúšaní sa denne vyrobilo v priemere o 3,5 t mravčanu vápenatého viac, ako v technológii s ukončovaním reakcie s oxidom uhličitým. Pri 300 dňovom chode to predstavuje zvýšenie výroby o cca 100 t, čo predstavuje hodnotu 3,94 mil. Kčs.

Na uvedené zvýšenie výroby čistou HCOOH je potrebné nakúpiť 708 t HCOOH, čo predstavuje náklady 3,33 mil. Kčs. Teda za použitia odpadného roztoku zmesi kyselín ekonomický prínos je 3,94 mil. Kčs, pri použití čistej (nakupovanej kyseliny mravčej) je ekonomický prínos 0,61 mil. Kčs.

Ešte výraznejší a negatívnejší rozdiel sa prejaví pri použití HCOOH pripravenej z mravčanu vápenatého, získaného pri výrobe pentaerytritolu. V tomto prípade by sa dosiahla strata 1,573 mil. Kčs. Významnou výhodou je tiež zníženie nákladov na výrobu kyseliny mravčej (a tým aj na výrobu pentaerytritolu), a to či už uskutočňovaním rozkladu mravčanu vápenatého, alebo syntézou z oxidu uhličitého. V prípade výroby kyseliny mravčej rozkladom mravčanu vápenatého pôsobením kyseliny dusičnej je odpadným produktom dusičnan vápenatý, ktorého využitie ako hnojiva je kampaňovité, čo vyžaduje vybudovanie dostatočných skladovacích kapacít u výrobcu alebo u odberateľov.

— Znížením nákladov na spracovanie týchto tzv. kyslých vôd v biologickej čistiarni vôd o 1,3 mil. Kčs a znížením súlnosti vôd z biologickeho čistenia. V súčasnosti predstavuje roztok tzv. kyslých vôd nežiadúci odpadný prúd, ktorý po predchádzajúcej neutralizácii je spracovaný na biologickej čistiarni odpadných vôd.

— Zvýšením výroby sódy o cca 2 000 až 2 500 ton/r, ktorá sa v súčasnosti používa na neutralizáciu týchto vôd pred ich čistením v biologickej čistiarni.

Uvedené výhody sú zrejmé z následovných príkladov.

Príklad 1

V procese výroby pentaerytritolu pri molárnom pomere formaldehydu a acetaldehydu 4,5:1 v prítomnosti hydroxidu vápenatého vzniká alkalický reakčný roztok v množstve 15 000 kg/h s koncentráciou prebytočného hydroxidu vápenatého 0,1 mól/kg roztoku, ktorý sa upravuje plynným oxidom uhličitým za vzniku 300 kg/h uhličitanu vápenatého a malého množstva hydrouhličitanu vápenatého.

Uhličitan vápenatý tvorí po separácii t. č. nevyužívaný odpad. Hydrouhličitan vápenatý na prevedie s 10 kg/h 85 %-nej kyseliny

mravčej na mravčan vápenatý, ktorý sa separuje spolu s mravčanom vápenatým vzniknutým Cannizzarovou reakciou a finalizuje v množstve 416 kg/h ako vedľajší produkt tejto výroby o čistote min. 97 % hmot. mravčanu vápenatého.

Ďalšími separačno-rafináčnymi operáciami sa získa pentaerytritol, ktorý je hlavným produktom výroby s následnými kvalitatívnymi parametrami; obsah popola max. 0,01 percent hmot., APHA test (ftalátový test) max. 300.

Príklad 2

V procese výroby pentaerytritolu pri molárnom pomere formaldehydu a acetaldehydu 6:1 v prítomnosti hydroxidu vápenatého vzniká alkalický reakčný roztok v množstve 15 000 kg/h o koncentrácii voľného hydroxidu vápenatého 0,1 mólu/1 kg roztoku, ktorý sa upravuje 85 %-nou kyselinou mravčou v množstve 162 kg/h, pričom vzniká navyše o 183 kg/h mravčanu vápenatého, ako postupom podľa príkladu 1. Tento roztok sa vedie na oddelenie nezreagovaného formaldehydu na tlakovej rektifikačnej kolóne.

Z roztoku zbaveného formaldehydu sa separuje mravčan vápenatý a pentaerytritol. Získa sa 599 kg/h mravčanu vápenatého, z ktorého sa 205 kg/h použije pri výrobe kyseliny mravčej, jeho rozkladom kyselinou dusičnou. Získaný vedľajší výrobok mravčan vápenatý obsahuje min. 97 % hmot. mravčanu vápenatého, hlavný výrobok — pentaerytritol po rafinácii obsahuje max. 0,01 percent hmot. popola a APHA test je max. 300.

Postupom podľa príkladu 2 sa zníži výroba mravčanu vápenatého oproti spôsobu neutralizácie podľa príkladu 1 o 22 kg/h, čo vyplýva zo spôsobu ukončovania reakcie a strát pri výrobe kyseliny mravčej rozkladom mravčanu vápenatého kyselinou dusičnou a zvýšia sa náklady na výrobu pentaerytritolu.

Príklad 3

V procese výroby pentaerytritolu pri molárnom pomere formaldehydu a acetaldehydu 6:1 v prítomnosti hydroxidu vápenatého sa na vznikajúci alkalický reakčný roztok v množstve 15 000 kg/h a koncentrácii voľného hydroxidu vápenatého 0,1 mólu/kg roztoku, pôsobí vodným roztokom kyselín v

množstve 2 950 kg/h, s obsahom 4,2 % hmot. kyseliny mravčej a 0,9 % hmot. kyseliny octovej, odpadajúcim z procesu separácie vedľajších produktov z reakčnej zmesi po oxidácii cyklohexánu, pri výrobe cyklohexanónu. Takto upravený roztok sa vedie na tlakovú rektifikáciu za účelom oddelenia prebytočného formaldehydu.

Reakciou prebytočného hydroxidu vápenatého a kyseliny mravčej, prítomnej v použítom vodnom roztoku kyselín vzniká 167 kilogramov/h mravčanu vápenatého. Z mravčanu vápenatého vzniknutého Cannizzarovou reakciou pri syntéze pentaerytritolu a mravčanu vápenatého vzniknutého pri ukončovaní reakcie sa izoluje 571 kg/h s obsahom min. 97 % hmot. mravčanu vápenatého. Separačno-rafináčnym procesom sa získa pentaerytritol s obsahom popola max. 0,01 % hmot. a APHA testom max. 300.

Vzniknutý octan vápenatý odchádza vo vedľajšom produkte výroby tzv. pentasirupoch. Postupom podľa príkladu 3 sa oproti postupom v príkladoch 1 a 2 zvýši výroba mravčanu o 155 kg/h, resp. 177 kg/h, znížia sa náklady pri výrobe pentaerytritolu a znížia sa tiež náklady na likvidáciu tohto odpadného prúdu z výroby cyklohexanónu, t.č. uskutočňovanú neutralizáciu kyselín roztokom sódy s následným biologickým rozkladom na MBČOV.

Príklad 4

Pri výrobe pentaerytritolu v reakčnom stupni s mólovým pomerom formaldehydu k acetaldehydu 6:1 v prítomnosti hydroxidu sodného sa na vznikajúci roztok v množstve 15 000 kg/h a koncentrácii voľného hydroxidu sodného 0,08 mólu/kg roztoku pôsobí vodným roztokom kyselín v množstve 2 900 kg/h s obsahom 4,2 % hmot. kyseliny mravčej a 0,9 % hmot. kyseliny octovej odpadajúcimi z procesu separácie vedľajších produktov z reakčnej zmesi z výroby cyklohexanónu.

Vzniknutý roztok sa vedie na tlakovú rektifikáciu na oddelenie nezreagovaného formaldehydu. Spracovaním takto získaného roztoku sa získa o 95 kg/h mravčanu sodného viac, ako postupom neutralizácie 85 %-nou kyselinou mravčou, čo vyplýva z uvedeného postupu a strát pri výrobe kyseliny mravčej rozkladom mravčanu sodného. Získaný pentaerytritol má analogické kvalitatívne parametre ako v príklade 3.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob ukončovania reakcie formaldehydu s acetaldehydom a hydroxidmi alkalických kovov a/alebo zemín v procese výroby pentaerytritolu vyznačujúci sa tým, že na reakčný roztok, ktorý obsahuje nezreagovaný hydroxid alkalického kovu a/alebo zeminy, sa pôsobí odpadným vodným rozto-

kom z výroby cyklohexanónu s obsahom 2 až 10 % hmot. kyseliny mravčej a 0,2 až 5 percent hmot. kyseliny octovej, alebo týmto roztokom po zakoncentrovaní kyselín, do pH výsledného roztoku 4,5 až 7,5, s výhodou 5,5 až 6,5.