



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

254679
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 02 F 11/14
C 02 F 11/06

(22) Prihlášené 26 08 85

(21) {PV 6116-85}

(40) Zverejnené 11 06 87

(45) Vydané 15 11 88

(75)
Autor vynálezu

SABADOŠ JÚLIUS ing. CSc., LICHVÁR MILAN ing. CSc., MICHALOVCE,
OLEJNÍK VINCENT ing., STRÁŽSKE, AMBROŽ FRANTIŠEK ing.,
CHOCHOLÁČEK LUDOVÍT ing., MICHALOVCE, TEREŠČÁK IGNÁC,
STRÁŽSKE, BINDAS JÁN, VRANOV nad Topľou, ČORNÝ JOZEF,
HUMENNÉ, HOST MIROSLAV ing., STRÁŽSKE

(54) **Spôsob spracovania odpadných produktov z výroby pentaerytritolu**

1

Odpadné produkty z výroby pentaerytritolu sa spracovávajú spolu s odpadnými produktami z výroby cyklohexanónu oxidáciou cyklohexánu vzduchom, a to s odpadnými esterami a kyselinami alebo s alkalickým vodným roztokom solí C₃ až C₆ monokarboxylových kyselín. Účelom sa dosiahne tým, že v prvej fáze sa pripraví odpadné produkty z výroby pentaerytritolu so zníženým obsahom vápnika, resp. neobsahujúce vápnik, ktorý sa odstraňuje vo forme nerozpustnej soli, najčastejšie filtráciou, po primiešaní k odpadným produktom z výroby cyklohexanónu sa vzniknutá odpadná zmes po zakoncentrovaní zhodnocuje ako menej ušľachtilé tekuté palivo alebo sa spaľuje, ale za výhodnejších ekonomických podmienok ako doteraz.

2

Vynález rieši spôsob spracovania odpadných produktov z výroby pentaerytritolu spolu s odpadnými produktami z výroby cyklohexanónu na produkt, ktorý je možno využiť ako menej ušľachtilé palivo.

V reakčnej časti výroby pentaerytritolu sa tento polyalkohol pripravuje reakciou formaldehydu s acetaldehydom v alkalickom prostredí. Vďaka hlavnej reakcie, výsledkom ktorej je vznik pentaerytritolu a mravčanu, kationu použitého hydroxidu alkalického kovu alebo zeminy, prebiehajú tiež nežiadúce kondenzačné reakcie samotného formaldehydu, samotného acetaldehydu, ako aj ich vzájomné kondenzačné reakcie. Po ukončení hlavnej reakcie zostáva v reakčnom roztoku rôzne množstvo formaldehydu, ktoré v prevažnej miere je určené molárnym pomerom formaldehydu ku acetaldehydu. Pred separáciou pentaerytritolu, mravčanu sodného alebo mravčanu vápenatého je nevyhnutné formaldehyd z neutralizovaných reakčných roztokov odstrániť, pretože v prítomnosti formaldehydu výrazne stúpa rozpustnosť pentaerytritolu. Výsledkom zvýšenia rozpustnosti pentaerytritolu v prítomnosti formaldehydu je zníženie separačnej účinnosti pentaerytritolu a výrazné zhoršenie ekonomiky procesu.

Pri použití vyšších molárných pomerov formaldehyd : acetaldehyd (viac ako 5,25 : 1) sa formaldehyd z reakčného roztoku odstraňuje destilačne, pri nižších pomeroch (pod 5 : 1) je formaldehyd z reakčného roztoku odstraňovaný formozačnou reakciou formaldehyd, výsledkom ktorej je zmes produktov cukornatého charakteru, ktoré sú tiež nazývané tzv. sirupy.

Zneutralizovaná reakčná zmes obsahuje pentaerytritol, mravčan alkalického kovu, sirupy a vodu. Zahusťovaním a následnou jednostupňovou alebo viacstupňovou frakčnou kryštalizáciou sa získa pentaerytritol a mravčan príslušného kovu a ako odpadný prúd sa z výroby odťahuje rôzne koncentrovaný vodný roztok sirupov, ktorý obsahuje pentaerytritol a mravčan sodný alebo mravčan vápenatý v množstve zodpovedajúcom ich rozpustnosti vo vode pri teplote odpadného prúdu. Vodný 5- až 70 %-ný roztok sirupov obsahuje cca 2 až 15 % hmot. pentaerytritolu a 2 až 20 % hmot. mravčanu vápenatého.

Z hľadiska ekonomiky procesu výroby pentaerytritolu, ako aj z hľadiska ekologického vystupuje do popredia otázka využitia, alebo likvidácie sirupov z výroby pentaerytritolu.

Známe je použitie roztoku sirupov z výroby pentaerytritolu na prípravu granulovaných krmív bez predchádzajúcej úpravy. Látky cukornatého charakteru tu predstavujú energetickú zložku a tmeliacu komponentu vysušenej krmnej zmesi.

Fermentačné skvasovanie neupravených sirupov sa ukázalo ako nevhodná cesta ich využitia.

Neupravované sirupy sa používajú na výrobu podlahovín, linoleá (NSR pat. 1 170 391), farieb a lakov (USA pat. 3 179 704), plastifikátorov PVC (Brit. pat. 884 660), používajú sa v koželužnom priemysle (NSR pat. č. 926 025).

Neupravené odpady z výroby pentaerytritolu sa tiež spaľujú, úplne alebo čiastočne, kde látky živočinného charakteru sú konvertované na uhlík vo forme koksu a zbytok obsahujúci v prevažnej miere pentaerytritol a mravčan alkalického kovu je recyklovaný do separácie surového pentaerytritolu. [US pat. 3 098 377.]

Rozkladom sirupovitých látok a mravčanu vápenatého na uhličitý vápenatý v autokláve pri teplote 220 až 260 °C, tlaku 1,5 až 5 MPa na katalyzátore pozostávajúcom z oxidov medi, kádmia, ortuti a zinku sa získa produkt, ktorý sa recykluje do výrobného procesu (US pat. 2 749 370). Známa je tiež úprava sirupov ich hydrolytickým štiepením v kyslom, neutrálnom, alebo zásaditom prostredí pri teplotách 150 až 200 °C (Austral. pat. 280 559, NSR pat. 1 153 007, Brit. pat. číslo 824 422).

Hydrogenáciou sirupov z výroby pentaerytritolu na katalyzátore pozostávajúcom z oxidov medi, chrómu a vápnika pri teplote 250 stupňov Celzia a tlaku 22 — 25 MPa sa získa produkt, z ktorého je možno získať nižšie alkoholy a zbytok sa recykluje do separačnej časti výroby.

[Čs. pat. 146 333, Brit. pat. 1 168 216, NDR patent 281 779.]

Po odstránení pevných podielov z uvedených sirupov sa tieto používajú ako náhrady glycerolu (US pat. 2 441 602).

Podstatou tohto vynálezu je spôsob spracovania odpadných produktov z výroby pentaerytritolu vyznačujúci sa tým, že na roztok obsahujúci 5 až 70 % hmot. kondenzačných produktov formaldehydu, acetaldehydu, ako aj ich vzájomných kondenzačných produktov, 2 až 15 % hmot. pentaerytritolu a 2 až 20 % hmot. mravčanu vápenatého sa pôsobí kyselinami alebo ich soľami, tvoriacimi nerozpustné soli vápnika alebo zmesou oxidu uhličitého a amoniaku v množstve 0,1 až 5 mólov, s výhodou 1 až 2 móly na 1 mól mravčanu vápenatého. Nerozpustná vápenatá soľ sa následne oddelí, najvýhodnejšie filtráciou a získaný filtrát sa pridáva k alkalickému vodnému roztoku vodných solí C₃ až C₆ monokarboxylových kyselín, získaných v procese alkalického hydrolyzy esterov prítomných v reakčnej zmesi z procesu oxidácie cyklohexánu vzduchom, alebo k roztoku zmesi esterov a kyselín vznikajúcich ako vedľajší odpadný produkt výroby cyklohexanónu (najmä kyselina hydroxykaprónová, kaprónová, adipová, glutárová, jantárová a ich estery s obsahom tiež neidentifikovaných organických zlúčenín), pričom vzniknutá zmes sa zakoncentruje na obsah vody 65 až 3 % hmot. a spaľuje sa.

Získaný koncentrát roztoku solí organických zlúčenín sa spaľuje v špeciálnom horáku, pričom vzniká zmes uhličitanu vodného a hydrogenuhličitanu sodného, ktorú možno vo forme roztoku alebo po získaní kryštalickej sódy použiť na zrážanie vápnika v odpadných produktoch z výroby pentaerytritolu.

Zmes vytvorená s roztokom kyselín a esterov, ako odpadného produktu z výroby cyklohexanónu (najmä hydroxykaprónová, kaprónová, adipová...) sa môže použiť tiež pri spaľovaní odpadných sodných solí C3 až C6 monokarboxylových kyselín z výroby cyklohexanónu, alebo zakoncentrovanej zmesi odpadných produktov z výroby pentaerytritolu, po odstránení vápnika a odpadných sodných solí C3 až C6 monokarboxylových kyselín z výroby cyklohexanónu ako pomocné palivo, alebo sa spaľuje samostatne v teplárenských kapacitách.

Na vyzrážanie vápnika z roztoku odpadných produktov výroby pentaerytritolu je výhodné použiť sodné a amónne soli kyseliny uhličitej, zmes oxidu uhličitého a amoniaku, menej výhodné je použitie kyseliny sírovej a oxálovej.

Postup podľa predmetného vynálezu sa vyznačuje najmä týmito technicko-ekonomickými výhodami:

Mravčan vápenatý je pôsobením amónnych činidiel konvertovaný na mravčan amónny, ktorý sa pri spaľovaní rozkladá na plynné splodiny spaľovania. Na rozdiel od spaľovania odpadov s obsahom mravčanu vápenatého, ktorý sa rozkladá na oxid vápenatý a oxid uhličitý, nedochádza po úprave postupom podľa tohto vynálezu k zanášaniu teplovýmenných plôch spaľovacej komory, resp. rúrok spaľovacieho kotla a dymových ciest oxidom vápenatým.

Pretože výsledkom spaľovania upravených odpadných produktov z výroby tentoerytritolu a alkalického vodného roztoku sodných solí C3 až C6 karboxylových kyselín z výroby cyklohexanónu sú sodné soli kyseliny uhličitej, pre zrážanie vápnika je v tomto prípade výhodné použiť roztok uhličitanu sodného alebo v zmesi s hydrouhličitanom sodným. Vznikajúci mravčan sodný je pri spaľovaní konvertovaný na uhličitan sodný a hydrogenuhličitan sodný. Proces sa teda vyznačuje tiež možnosťou recyklu uhličitanu sodného a hydrouhličitanu sodného ako činidla na zrážanie vápnia, resp. sa produkt spaľovania zúžitkuje na výrobu sódy, ktorú možno tiež recyklovať.

Spálenie samotných odpadných produktov z výroby pentaerytritolu, ktoré obsahujú 30 až 80 % vody, si vzhľadom na ich energetický obsah vyžaduje použiť prídavné ušľachtilé palivo, najčastejšie zemný plyn.

Ďalšou výhodou postupu podľa tohto vynálezu je možnosť pripraviť odpadný prúd na spaľovanie s obsahom vody 5 až 10 % hmot. Jeho spaľovanie prebieha s podstatne priaznivejšími parametrami, t. j. so zvýše-

nou účinnosťou a zníženým množstvom ušľachtilého paliva v spaľovanej zmesi.

Postup spracovania odpadných produktov z výroby pentaerytritolu s odpadmi z výroby cyklohexanónu bližšie ilustrujú nasledujúce príklady:

Príklad 1 (porovnávací)

Vodný roztok odpadných sirupov z výroby pentaerytritolu s obsahom 25 % hmot. látok cukornatého charakteru, 5,7 % hmot. pentaerytritolu a 11,3 % mravčanu vápenatého sa vedie na likvidáciu spálením.

Vzhľadom na charakter a zloženie odpadnej zmesi prebieha spaľovací proces za nepriaznivých okolností, s pomerne nízkou účinnosťou premeny tepelného obsahu paliva na tepelnú energiu, a to 1,53 GJ paliva na 1 GJ dodanej tepelnej energie, pričom z použitého paliva tvorí ušľachtilé palivo (zemný plyn) až 58 %. Okrem uvedeného dochádza k zanášaniu spaľovacích priestorov, varníc kotlov a dymových ciest oxidom vápnika, čo vyžaduje pravidelné čistenie a tým spôsobuje výpad vo FPD procese spaľovania.

Príklad 2

K 500 kg vodného odpadného roztoku sirupov z výroby pentaerytritolu o zložení uvedenom v príklade 1 sa v miešacom reaktore pri teplote okolia pridá 89,2 kg uhličitanu sodného vo forme kryštalickej sódy získanej v procese spaľovania alkalických odpadných vôd, alebo 60,2 kg uhličitanu amónného. Pri reakcii vypadáva nerozpustný uhličitan vápenatý, ktorý sa filtračne oddelí a získaný filtrát s obsahom vápnika 0 až 10 % pôvodného obsahu v odpadných produktoch z výroby pentaerytritolu, sa vedie so zmesou odpadných esterov a kyselín v množstve 4180 kg s obsahom 50 % hmot. vody, oddelených v procese kyslej hydrolyzy esterov na odvodňovanie. Spotreba pary na zahustenie tejto zmesi činí 1880 kg. Vzniknutý odpadný prúd s obsahom vody 7,88 % hmot. sa likviduje spaľovaním. Účinnosť premeny tepelného obsahu paliva na tepelnú energiu je 1,43 GJ paliva/GJ dodanej tepelnej energie, pričom už len 13,6 % z použitého paliva tvorí zemný plyn. Časť takto získanej zmesi sa použije ako pomocné palivo pri spaľovaní alkalických odpadných vôd (sodné soli monokarboxylových kyselín C3 až C6), t. j. odpadu z procesu oxidácie cyklohexanónu vzduchom.

Príklad 3

500 kg vodného roztoku odpadných sirupov z výroby pentaerytritolu, zloženia uvedenom v príklade 1 a so zníženým obsahom vápnika spôsobom ako v príklade 2 sa ve-

die spolu s 3 127 kg alkalických odpadných vôd z výroby cyklohexanónu na zahustenie v odparkách. Získa sa odpadný prúd s obsahom sušiny 45 % hmot., ktorý sa vedie na špeciálny horák spaľovacej pece. Spotreba ušľachtileho plynu a spotreba pomocného

paliva o výhrevnosti cca 30 GJ/t paliva je 700 kg, čo znamená, že zemný plyn sa na celkovom tepelnom obsahu použitého paliva podieľa len 3,7 %. Spaliny sa vedú na ďalšie spracovanie za vzniku kalcinovanej sódy.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob spracovania odpadných produktov z výroby pentaerytritolu vyznačujúci sa tým, že na vodný roztok odpadných produktov s obsahom 5 až 70 % hmot. kondenzačných produktov formaldehydu, acetaldehydu a ich vzájomných kondenzačných produktov, 2 až 15 % hmot. pentaerytritolu a 2 až 20 % hmot. mravčanu vápenatého sa pôsobí kyselinami alebo ich soľami tvoriacimi nerozpustné soli vápnika alebo zmesou amoniaku a oxidu uhličitého v množstve 0,1 až 5 mólov prídávanej kyseliny alebo soli alebo amoniaku a oxidu uhličitého, na 1 mól mravčanu vápenatého, vyzrážaná vápenatá soľ sa oddelí, kvapalná fáza sa pridá k alkalickému vodnému roztoku sodných solí C₃ až C₆ monokarboxylových kyselín, získaných v procese alkalickéj hydrolýzy esterov prítomných v reakčnej zmesi v procese oxidá-

cie cyklohexánu vzduchom, alebo k roztoku zmesi esterov a kyselín vznikajúcich ako vedľajší odpadný produkt výroby cyklohexanónu, pričom vzniknutá zmes sa zakoncentruje na obsah vody 65 až 3 % hmot. a spaľuje sa.

2. Spôsob spracovania odpadných produktov z výroby pentaerytritolu podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že zrážanie prítomného vápnika sa uskutočňuje pôsobením uhličitanu amónneho, hydrogénuhličitanu amónneho alebo ich zmesou, uhličitanu sodného, hydrogénuhličitanu sodného alebo ich zmesou alebo kyselinou sírovou v množstve 1 až 2 móly na 1 mól mravčanu vápenatého.

3. Spôsob spracovania odpadných produktov z výroby pentaerytritolu podľa bodov 1 a 2, vyznačený tým, že vyzrážaná vápenatá soľ sa oddelí filtráciou.