



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

209 344

(11) (B 1)

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 19 09 79

(21) PV 6293-79

(51) Int. Cl.³ C 07 C 31/24

(40) Zverejnené 27 02 81

(45) Vydané 30 11 81

(75)

Autor vynálezu LICHVÁR MILAN ing. a
SABADOŠ JÚLIUS ing. CSc., MICHALOVCE

(54)

Spôsob úpravy odpadných produktov z výroby pentaerytritolu

Účelom vynálezu je úprava odpadných produktov z výroby pentaerytritolu, získaných zo zahustených reakčných roztokov po oddelení podstatného množstva pentaerytritolu a mravčanu vápenatého.

Uvedeného výsledku sa dosiahne pôsobením uhličitanu amonného, alebo jemu aktivarentnej zmesi amoniaku a plynného kyslíčnika uhličitého na odpadné produkty obsahujúce pentaerytritol, mravčan vápenatý, látky cukornatého charakteru, ktoré pozostávajú prevážne z C_3 až C_6 hydroxyaldehydov, hydroxyketónov a oddelením vypadnutého uhličitanu vápenatého.

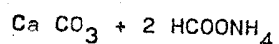
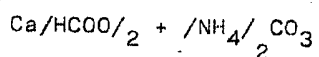
Vynález rieši spôsob úpravy odpadných produktov z výroby pentaerytritolu, ktoré je potom možné využiť ako poloprodukt pri výrobe rôznych chemických výrobkov alebo ako zdroj energie.

V reakčnej časti výroby pentaerytritolu sa predmetný polyalkohol pripravuje reakciou formaldehydu s acetaldehydom v prostredí alkálu, takmer výlučne v prítomnosti hydroxidu sodného, alebo hydroxidu vápenatého. Vedľa hlavnej reakcie, výsledkov ktorej je vznik pentaerytritolu a mravčanu sodného, alebo mravčanu vápenatého prebiehajú v prítomnosti alkalického činidla tiež nežiaduce kondenzačné reakcie samotného formaldehydu, samotného acetaldehydu, ako aj ich vzájomná kondenzačná reakcia, výsledkom ktorej nie je vznik pentaerytritolu a mravčanu príslušného alkalického kovu. Po ukončení hlavnej reakcie, vedúcej k tvorbe pentaerytritolu, zostáva v reakčnom roztoku rôzne množstvo formaldehydu, ktoré v prevážnej miere je určované použitým molárnym pomerom formaldehydu ku acetaldehydu. Pred separáciou pentaerytritolu a mravčanu sodného, alebo mravčanu vápenatého z neutralizovaných reakčných roztokov je nutné formaldehyd odstrániť, pretože v prítomnosti formaldehydu výrazne stúpa rozpustnosť pentaerytritolu, zvyšuje sa toxicita bridových kondenzátov, ktoré sa získajú pri zahusťovaní zneutralizovaného reakčného roztoku na roztok nasýtený na pentaerytritol, alebo mravčan alkalického kovu pri zvýšenej teplote. Výsledkom zvýšenia rozpustnosti pentaerytritolu v prítomnosti formaldehydu je zníženie separačnej účinnosti pentaerytritolu a výrazne 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 chemicky formozačnou reakciou formaldehydu, výsledkom ktorej je zmes produktov cukornatého charakteru, ktoré sú sumárne nazývané sirupy. Zneutralizovaná reakčná zmes obsahuje pentaerytritol, mravčany alkalického kovu, sirupy a vodu. Zahusťovaním a následnou jednostupňovou, alebo viacstupňovou frakčnou kryštalizáciou sa získa pentaerytritol a mravčan príslušného alkalického kovu a ako odpadný prúd z výroby je odťahovaný 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 15 až 60 % - ný roztok sirupov obsahuje cca 3 až 15 % hmôt pentaerytritolu a 7 až 20 % hmôt mravčanu vápenatého.

Z hľadiska ekonomiky procesu výroby pentaerytritolu, ako aj z hľadiska ekologického vystupuje do popredia otázka využitia, alebo likvidácie sirupov z výroby pentaerytritolu. V súčasnom období sú uskutočňované skúšobné aplikačné testy využitia sirupov vo výžive prežúvavcov. Roztok sirupov z výroby pentaerytritolu sa používa na prípravu granulovaných krmív bez predchádzajúcej úpravy. Látky cukornatého charakteru tu predstavujú energetickú zložku a tmeliacu komponentu vysušenej krmnej zmesi /A.O. 201 288/. Fermentačné skvasovanie neupravených sirupov sa ukázalo ako nevhodná cesta ich využitia. Neupravované sirupy sa používajú na výrobu podlahovín, linolea /NSR pat. 1 170 391/, farieb a lakov /US pat. 2 651 662, NSR pat. 1 143 398, US pat. 3 179 704/, plastifikátorov PVC /Brit. pat. 884 660/, používajú sa v kožušničnom priemysle /NSR pat. 926 025/. Neupravené odpady z výroby

pentaerytritolu sa tiež spaľujú, úplne, alebo čiastočne, kde látky živočíšneho charakteru sú konvertované na uhlík vo forme koksu a zbytok obsahujúci v prevážnej miere pentaerytritól a mravčan alkalického kovu je recyklovaný do separácie surového pentaerytritolu /US pat. 3 096 377, US pat. 2790 011/. Rôznym spôsobom upravené odpady z výroby pentaerytritolu /sirupy/ sú používané na rôzne účely. Rozkladom sirupovitých látok a mravčanu vápenatého na uhličitan vápenatý v autoklave pri teplote 220 - 260 °C, tlaku 1,5 - 5 MPa na katalyzátore pozostávajúcom z kysličníkov medi, kadmia, ortuti a zinku sa získa produkt, ktorý sa recykluje do výrobného procesu /Brit. pat. 705 625, US pat. 2 749 370/. Známa je tiež úprava sirupov ich hydrolytickým štiepením v kyslom, neutrálnom, alebo zásaditom prostredí pri teplotách 150 - 200 °C /Austral. pat. 280 559, NSR pat. 1 153 007, Brit. pat. 824 422/. Hydrogenáciou sirupov z výroby PE na katalyzátore pozostávajúcom z kysličníkov medi, chrómu a vápnika pri teplote 252 °C a tlaku 22 - 25 MPa sa získa produkt, z ktorého je možné vyseparovať nižšie alkoholy a zbytok sa recykluje do separačnej časti výroby PE. /Čs. pat. 146 333, Brit. pat. 1 168 216, NDR pat. 281 779/. Po odstránení pevných podielov z uvedených sirupov sa tieto používajú ako náhrady glycerolu /Jap. pat. 71-18 006, US pat. 2 441 602/.

Podstatou tohoto vynálezu je spôsob úpravy odpadných produktov z výroby pentaerytritolu získaných zo zahustených reakčných roztokov po oddelení viac ako 60 % hmot. pentaerytritolu a mravčanu vápenatého, vyznačujúci sa pôsobením uhličitanu amonného, alebo jemu ekvivalentnej zmesi amoniaku a kysličníka uhličitého v množstve 0,1 až 3 kmolu na 1 kmol mravčanu vápenatého na odpadné produkty z výroby pentaerytritolu, ktoré obsahujú prevážne látky cukornatého charakteru, /ktorými sú C₃ - C₈ hydroxyaldehydy a hydroxiketóny/ v množstve 5 až 60 % hmot., pentaerytritól v množstve 2 až 15 % hmot. a mravčan vápenatý v množstve 3 až 20 % hmot. Nerozpustný uhličitan vápenatý odstráni z vodného roztoku sirupov filtráciou, dekantáciou, prípadne sedimentáciou. Množstvom uhličitanu amonného, alebo zmesi amoniaku a kysličníka uhličitého, ktorým sa pôsobí na odpadné vody z výroby pentaerytritolu, je možné v odpadných vodách regulovať obsah mravčanu vápenatého. Pôsobením mierneho prebytku uhličitanu amonného, alebo zmesi amoniaku a kysličníka uhličitého oproti stechiometrickému množstvu, ktoré je potrebné na uskutočnenie reakcie,



a odstránením vypadnutého uhličitanu vápenatého sa získajú sirupy s nulovým, resp. minimálnym obsahom vápnika, ktoré sú vhodné pre použitie v koželužnom priemysle ako zložky chromitých brečiek, zložky impregnačnej zmesi spodkových usní na odvápnenie koží so zvýšením účinkom odvápnenia, pretože už samotné neobsahujú vápnikový kation. Oproti neupraveným sirupom s obsahom mravčanu vápenatého, uvedeným postupom upravené sirupy sú vhodné na spaľovanie, pričom sa získajú plynné splodiny spaľovania, na rozdiel od splodín, ktoré sa získajú pri spaľovaní neupravených sirupov, kde sa na rúrkach kotlov usadzuje pevný kysličník vápenatý, ktorý výrazne zhoršuje prestup tepla. V dôsledku čistenia rúrok sa znižuje fond pracovnej doby kotlov, pri nižšej frekvencii čistenia sa znižuje výkon kotlov. Sirupy s nižším obsahom vápnika, ako je v súčasnosti, sú tiež vhodným doplnkom pri pri-

prave kŕmných zmesí pre prežúvavcov.

Postup zníženia obsahu vápnika, alebo úplneho odstránenia vápnikového katiónu podľa tohoto vynálezu je oproti procesom tepelného rozkladu mravčanu vápenatého, prítomného v sirupoch, a oproti hydrogenáčnym, alebo hydrolytickým postupom spracovania sirupov energeticky a technologicky oveľa menej náročný, nižšie sú aj požiadavky na strojno-technologické zariadenie. Postup úpravy sirupov z výroby pentaerytritolu ilustrujú nasledujúce príklady.

Príklad 1

Do 10 litrov miešaného reaktora sa predsadí 5 kg vodného roztoku odpadných sirupov z výroby pentaerytritolu s obsahom 34 % hmot látok cukornatého charakteru, 6,3 % hmot pentaerytritolu a 11,3 % hmot mravčanu vápenatého. Pri teplote okolia sa za miešania do reaktora pridá 0,438 kg pevného uhličitanu amonného a nechá reagovať 20 minút. Vypadnutý uhličitan vápenatý sa odfiltruje a získa sa vodný roztok sirupov s nulovým obsahom mravčanu vápenatého, ktorý je zvlášť vhodný na použitie v koželužnom priemysle a na spaľovanie.

Príklad 2

Podobne ako v príklade 1 sa k vodnému roztoku sirupov rovnakého zloženia sa za miešania pridá 0,305 kg amoniaku vo forme vodného roztoku. Na takto pripravený roztok sa za miešania pôsobí plynným kysličníkom uhličitým dovtedy, kým celé množstvo mravčanu vápenatého nie je konvertované na uhličitan vápenatý a mravčan amonný. Stupeň konverzie je sledovaný obsahom vápnika vo filtráte, ktorý sa získa filtráciou suspenzie uhličitanu vápenatého vo vodnom roztoku sirupov. Po dosiahnutí nulového obsahu vápnika vo filtráte sa celé množstvo vypadnutého uhličitanu vápenatého odfiltruje a získaný produkt je vhodný na použitie ako v príklade 1.

Príklad 3

K rovnakému množstvu vodného roztoku sirupov rovnakého zloženia ako v príklade 1 predsadeného v 10 litrovom reaktore sa za miešania pridá 0,837 kg 30 % roztoku uhličitanu amonného a nechá reagovať 20 minút. Vypadnutý uhličitan vápenatý sa odfiltruje a získa sa filtrát, ktorý obsahuje 4,52 % hmot mravčanu vápenatého. Takto upravený vodný roztok sirupov so zníženým obsahom mravčanu vápenatého je vhodný ako prídavok ku kŕmým dávkam pre prežúvavcov.

P R E D M E T V Ý N Á L E Z U

Spôsob úpravy odpadných produktov z výroby pentaerytritolu získaných zo zahústených reakčných roztokov po oddelení viac ako 60 % hmot. pentaerytritolu a mravčanu vápenatého vyznačujúci sa tým, že na vodný roztok odpadných produktov s obsahom 5 až 60 % hmot. látok cukornatého charakteru pozostávajúcich z hydroxyaldehydov a hydroxyketónov s počtom atómov uhlíka v molekule C_3 až C_8 , 2 až 15 hmot. pentaerytritolu a 3 až 20 % hmot. mravčanu vápenatého sa pôsobí uhličitanom amónnym, alebo jemu ekvivalentnou zmesou amoniaku a kyslíčnika uhličitého v množstve 0,1 až 3 kmolu, s výhodou 1 až 2 kmolu, pridávanej látky na 1 kmol mravčanu vápenatého a vypadnutý uhličitan vápenatý je z roztoku odstránený s výhodou filtrovaním, alebo odstredovaním.