



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

211642

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 31/24

/22/ Prihlášené 02 01 80
/21/ /PV 64-80/

(40) Zverejnené 31 07 81

(45) Vydané 15 04 83

(75)

Autor vynálezu

SABADOŠ JÚLIUS ing. CSc., ZLACKÝ ALOIS ing., LICHVÁR MILAN ing.,
VIDOVENEC JÁN ing., MIČHALOVCE

(54) Spôsob čistenia pentaerytritolu

Účelom vynálezu je zlepšenie kvality surového pentaerytritolu znížením obsahu mravčanu alkalického kovu a sirupov za súčasného zníženia strát surového pentaerytritolu pri jeho spracovaní na technický pentaerytritol. Uvedených efektov sa dosiahne pôsobením matečných lúhov z rekryštalizácie surového pentaerytritolu na surový pentaerytritol, pričom surový pentaerytritol s vyššou čistotou sa spracuje na technický pentaerytritol a filtrát je recyklovaný do separačných stupňov procesu výroby.

Vynález rieši spôsob čistenia surového pentaerytritolu, získaného kryštalizáciou zahusťo-
ného reakčného roztoku a následnou filtráciou vykryštalizovaného pentaerytritolu.

Surový pentaerytritol, získaný kryštalizáciou roztokov pentaerytritolu, pripravených za-
hustovaním reakčných roztokov, prípadne obohatených o pentaerytritol a/alebo mravčan alkalic-
kého kovu, ktoré sú vracané /recyklované/ reakčnému roztoku vo forme zmesných solí alebo vod-
ných roztokov, obsahuje podľa spôsobu spracovania rôzne množstvá prímiesí, ktoré je potrebné
odstrániť, aby sa dosiahol finálny produkt vyžadovanej kvality. Kvalita produktu je určená
hlavne obsahom monopentaerytritolu, obsahom hydroxylových skupín, teplotou topenia produktu,
obsahom popola a hodnotou farebného testu /APHA testu/. Na kvalitu technického pentaerytritolu
z hladiska spracovania na laky, majú negatívny vplyv anorganické nečistoty /katióny sodíka a
vápnika/, ktoré spôsobujú zákal alkydových živíc /Müller H: Fette Seizen - Anstrichmittel 58,
174 /1956/; Gourley S., Dunlop W.: Journal of the oil colour chemists association 40, 40
/1957/. Formiatové ióny pri zohrievaní spôsobujú urýchľovanie rozkladu pentaerytritolu. Ací-
dita môže tiež spôsobovať zákal - opalescenciu lakov. Nežiadúcou prímiesou technického penta-
erytritolu je bis - pentaerytritol monoformál /Salkind M., Ahern H. F., Albert A. A.: Ind.
eng. chem. 50, 1108, /1958/; US pat. 2 464 430, NSR pat. 1 034 811/.

Teplota topenia technického pentaerytritolu je negatívne ovplyvnená obsahom dipentaery-
tritolu, tripentaerytritolu, najvýznamnejšie však mravčami alkalických kovov. Veľmi nepriazni-
vo vplyvajú na farbený test pentaerytritolu produkty vnútornej kondenzácie formaldehydu.

Vyššie uvádzané prímiesi, negatívne vplyvajúce na kvalitu technického pentaerytritolu,
zostávajú v surovom pentaerytritole čiastočne v kryštalickom stave, napr. mravčany alkalických
kovov, alebo vo forme vlhkosti koláča surového pentaerytritolu.

Najvýznamnejším spôsobom čistenia surového pentaerytritolu je jeho rekryštalizácia v de-
ioniovej vode, najčastejšie uskutočňovaná rozpúšťaním surového pentaerytritolu v kondenzáte,
resp. v nenasýtenom roztoku pentaerytritolu pri teplotách 80-110.°C, z ktorého sa adsorpciou
na pevných adsorbentoch, napríklad na polymérnych živiciach, na pemze, beliacej hlinke, aktív-
nom uhlí, molekulových sítach odstraňujú produkty kondenzačnej reakcie samotného formaldehydu,
samotného acetaldehydu, produkty ich vzájomnej reakcie, produkty reakcie reakčných medzipro-
duktov a iné organické nečistoty. Katióny mravčanov alkalických kovov a/alebo zemín sa naj-
častejšie odstraňujú na katexoch /Čs. pat. 100 891/, známy je aj postup odstraňovania mravčanu
sodného elektrodialýzou /US pat. 3 779 883/ a spôsob odstraňovania vápnikového katiónu pôsobe-
ním kyseliny fosforečnej a kyseliny oxálovej. Zníženie obsahu kryštalického mravčanu sodného,
alebo vápenatého, nachádzajúceho sa v koláči surového pentaerytritolu sa dosiahne premývaním
koláča deioniovou vodou, alebo znížením koncentrácie kryštalického mravčanu v suspenzii suro-
vého pentaerytritolu.

Na prípravu veľmi čistého pentaerytritolu sa používajú špeciálne postupy čistenia surové-
ho pentaerytritolu, z ktorých najvýznamnejší je postup jeho rekryštalizácie z alkoholov /NSR
pat. 922 771, Jap. pat. 63-20 557/ a z dimetylformamidu /Fr. pat. 1 255 983/.

Nepriamym postupom rafinácie surového pentaerytritolu je čistenie reakčných roztokov pen-
taerytritolu, ktoré môžu byť obohatené o pentaerytritol a/alebo mravčan alkalického kovu, re-
cyklovaných zo separačnej časti výroby pentaerytritolu, pôsobením siričitanu dvojsodného, ak-
tívneho uhlia a zinkového prachu /US pat. 2 806 069/, pôsobením ozónu, peroxidu vodíka a fil-
tráciou nerozpúšťaných organických nečistôt /Švajč. pat. 218 638, NSR pat. 948 658, Brit. pat.
732 015, Švajč. pat. 223 701/. Iným spôsobom čistenia surového pentaerytritolu je ožiarovanie
nasýtených roztokov surového pentaerytritolu infračervenými, ultrafialovými lúčmi /NSR pat.
922 771/. Známa je tiež rafinácia takýchto roztokov na polymérnych živiciach /Can. pat.
955 603/.

Z uvádzaných postupov čistenia surového pentaerytritolu sa priemyselne najviac používa
premývanie koláča surového pentaerytritolu deioniovou vodou, najčastejšie kondenzátom z pro-

cesu výroby pentaerytritolu. Premývací roztok je recyklovaný naspäť do odparovacieho stupňa výroby pentaerytritolu, pretože pri premývaní koláča sa okrem mravčanu alkalického kovu a sirupov rozpustí aj časť pentaerytritolu.

Nevýhodou tohoto postupu rafinácie je zvyšovanie množstvá recyklovaných roztokov a tým zníženie efektívnosti separácie pentaerytritolu a zvýšenie energetickej náročnosti procesu.

Predmetom tohoto vynálezu je spôsob čistenia pentaerytritolu, získaného z reakčných roztokov pentaerytritolu, resp. z reakčných roztokov obohatených o pentaerytritol a mravčan alkalického kovu z recyklovaných prúdov výroby pentaerytritolu vyznačujúci sa tým, že zníženie koncentrácie nežiadúcich prímiesí sa dosiahne premývaním surového kryštalického pentaerytritolu matečným lúhom z rekryštalizácie surového pentaerytritolu, pričom premývací filtrát je vracaný naspäť do kryštalizácie surového pentaerytritolu a/alebo do odparovacích stupňov procesu výroby pentaerytritolu. Pridávaním matečných lúhov použitých na premytie koláča surového pentaerytritolu do kryštalizácie surového pentaerytritolu sa dosiahne významné zníženie koncentrácie mravčanu alkalického kovu a takzvaných sirupov z formaldehydu v suspenzii surového pentaerytritolu a tým aj zníženie obsahu týchto prímiesí v koláči surového pentaerytritolu. Pri spracovávaní premývacieho roztoku v odparovacích stupňoch procesu výroby je výhodné roztok pridávať do stupňa, v ktorom sa odparuje reakčný roztok, resp. reakčný roztok obohatený o prúdy, ktoré sú recyklované zo separačnej časti výroby pentaerytritolu. V prípade súčasného pridávania premývacieho roztoku do kryštalizácie surového pentaerytritolu a do stupňa, v ktorom sa odparuje reakčný roztok, je možné pomerom množstiev premývacieho filtrátu, pridávaného do kryštalizácie a odparovania reakčného roztoku ovplyvňovať kvalitu a kvantitu surového a teda aj čistého technického pentaerytritolu. Zvyšovaním množstva premývacieho roztoku, odťahovaného do stupňa odparujúceho reakčný roztok sa dá dosiahnuť zvýšenie výroby surového pentaerytritolu. Zvyšovaním množstva premývacieho filtrátu pridávaného do kryštalizácie surového pentaerytritolu je možné získať pentaerytritol zlepšenej kvality. Pomer množstiev premývacieho roztoku odťahovaného do uvádzaných stupňov výroby pentaerytritolu je určený kompromisom kvality a ekonomiky výroby technického pentaerytritolu.

Oproti doteraz známym postupom rafinácie pentaerytritolu sa postup čistenia surového pentaerytritolu podľa tohoto vynálezu vyznačuje výhodami, z ktorých významné sú:

- zlepšenie kvality surového pentaerytritolu, ktoré sa dosiahne znížením obsahu mravčanu alkalického kovu a sirupov z formaldehydu bez toho, aby pri čistení došlo k zníženiu množstva surového pentaerytritolu, ku ktorému dochádza, ak sa filtračný koláč surového pentaerytritolu premýva deioniovou vodou. V prípade premytia surového pentaerytritolu deioniovou vodou sa tiež zvyšuje energetická náročnosť procesu, pretože pridávanú vodu je potrebné vo výrobnom procese odpariť.
- zvýšenie produkcie pentaerytritolu pri rovnakom surovinovom zaťažení reakčnej časti v prípade, ak sa premývací filtrát pridáva do stupňa, v ktorom sa odparuje reakčný roztok.
- zvýšenie produkcie a zlepšenie kvality pentaerytritolu, ak sa premývací roztok pridáva do kryštalizácie surového pentaerytritolu a stupňa, v ktorom sa odparuje reakčný roztok.
- zníženie spotreby pevných adsorbentov, používaných na odstraňovanie sirupov z formaldehydu, ktoré sa dosiahne v dôsledku zníženia obsahu sirupov v surovom pentaerytritole.
- predĺženie pracovného cyklu katexov a teda zníženie spotreby regeneračnej kyseliny a deionovej vody.

Výhodnosť spôsobu čistenia surového pentaerytritolu podľa tohto vynálezu ilustrujú nasledujúce príklady:

P r í k l a d 1 /porovnávací/

Matečný lúh z rekryštalizácie pentaerytritolu s nulovým obsahom vápnika sa v množstve 3 000 kg/h použije na premytie 1 200 kg/h surového pentaerytritolu s obsahom 0,376 % vápnika a 0,88 % sirupov z formaldehydu. Získa sa surový pentaerytritól s obsahom 0,0179 % vápnika a 0,042 % sirupov. Jeho rekryštalizáciou, filtráciou a sušením sa získa technický pentaerytritól s farebným testom /APHA test/ 200 a teplotou topenia 235 °C.

Premývacie lúhy sa spracujú spolu s matečným lúhom z kryštalizácie surového pentaerytritolu.

P r í k l a d 2

3 000 kg/h matečných lúhov z rekryštalizácie pentaerytritolu sa použije na premytie 1 200 kg/h surového pentaerytritolu o takom istom obsahu vápnika a sirupov ako v príklade 1 a po premytí sa pridá do kryštalizácie surového pentaerytritolu. Po dosiahnutí ustáleného stavu v separačnej časti výroby pentaerytritolu sa získa 1 200 kg/h surového pentaerytritolu s obsahom 0,010 % vápnika a 0,0237 % sirupov. Rekryštalizáciou takto vyrobeného surového pentaerytritolu sa získa finálny produkt s farebným testom 50 až 100 a teplotou topenia 238 až 240 °C.

P r í k l a d 3

Použije sa rovnaké množstvo rekryštalizačných lúhov na premytie tohto istého množstva surového pentaerytritolu s rovnakým obsahom vápnika a sirupov, ako v porovnávacom príklade s tým, rozdielom, že premývacie lúhy sú vedené do odparovacieho stupňa, v ktorom sa zahusťuje reakčný roztok.

Po dosiahnutí ustáleného stavu v separačnej časti výroby sa získa 1 263 kg/h surového pentaerytritolu, rekryštalizáciou, ktorého sa získa o 45 kg/h technického produktu viac ako v porovnávacom príklade pri dosiahnutí rovnakých kvalitatívnych parametrov.

P r í k l a d 4

Na premytie 1 200 kg/h surového pentaerytritolu sa použije rovnaké množstvo rekryštalizačných lúhov ako v porovnávacom príklade, pričom 1 000 kg/h premývacích lúhov je recyklovaných do kryštalizácie surového pentaerytritolu a 3 000 kg/h do odparovacieho stupňa, v ktorom sa zahusťuje reakčný roztok.

Kryštalizáciou a filtráciou sa po dosiahnutí ustáleného stavu získa 1 242 kg/h surového pentaerytritolu s obsahom 0,0127 % vápnika a 0,032 % sirupov. Jeho rekryštalizáciou sa získa o 30 kg/h technického produktu viac, ako v porovnávacom príklade. Finálny produkt je charakterizovaný farebným testom 150 a teplotou topenia 237 °C.

P R E D M E T V Ý N Á L E Z U

Spôsob čistenia pentaerytritolu, získaného kryštalizáciou zahusteného reakčného roztoku a filtráciou kryštalického pentaerytritolu vyznačujúci sa tým, že matečným lúhom z rekryštalizácie pentaerytritolu v množstve 200 až 4 000 kg rekryštalizačných lúhov na 1 000 kg surového pentaerytritolu, s výhodou 2 000 kg rekryštalizačných lúhov na 1 000 kg surového pentaerytritolu sa pôsobí na koláč surového pentaerytritolu a získaný filtrát je recyklovaný do kryštalizácie surového pentaerytritolu a/alebo do odparovacích stupňov procesu výroby pentaerytritolu.