



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

197 891

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlásené 29 05 78

(21) PV 3453-78

(51) Int. Cl.³ C 07 C 31/24

(40) Zverejnené 31 08 79

(45) Vydané 01 7 82

(75)

Autor vynálezu KOMORA LADISLAV ing. CSc., PRIEVIDZA
ŽIAK JOZEF ing., PRIEVIDZA
BOBOK JÁN ing., NOVÁKY
MACHO VENDELÍN ing. DrSc., NOVÁKY

BINDAS JÁN, VRANOV NAD TOPĽOU
ČORNÝ JOZEF, HUMENNÉ
MICHLOVIČ VASIL, STRÁŽSKE a
VAJDA JOZEF ing., STRÁŽSKE

(54) Spôsob izolácie pentaerytritolu a/alebo mravčanu vápenatého

Vynález sa týka spôsobu izolácie pentaerytritolu a/alebo mravčanu vápenatého z matečných roztokov z výroby pentaerytritolu. Rieši zníženie strát pentaerytritolu a mravčanu vápenatého spracovaním matečných lúhov z tejto výroby. Princíp spočíva v tom, že roztok sa zahusťuje na obsah vody 25 až 50 % hmot., pričom pevná fáza sa oddelí po prípadnom zriedení, napr. alkoholmi na obsah kvaľpalnej fázy 30 až 70 %. Dá sa využiť vo výrobníach prípravy pentaerytritolu.

Vynález rieši ekonomicky a technologiicky nenáročný spôsob izolácie pentaerytritolu a/alebo mravčanu vápenatého z matečných roztokov z výroby pentaerytritolu.

Príslušná výroba pentaerytritolu je založená na kondenzácii formaldehydu s acetaldehydom v alkalickom prostredí. Ako alkálie sa používajú najčastejšie hydroxid sodný alebo hydroxid vápenatý.

Postupy izolácie pentaerytritolu z reakčného roztoku závisia od druhu použitia kondenzačného katalyzátora. V prípade, že sa ako katalyzátor používa hydroxid vápenatý, sú možné takéto spôsoby spracovania reakčných roztokov [E. Berlow, R. H. Barth, J. E. Snow: The Pentaerytritol, Reinhold Publ. Corp., New York, (1958)]. K reakčnému roztoku sa pridávajú kyselina sírová, prípadne šťavelová, ktoré vyzrážajú vápnik do formy málo rozpustných až nerozpustných solí. Po odfiltrovaní nerozpustného podielu sa vodný roztok zahusť a z roztoku sa nechá vykryštalizovať pentaerytritol. Po odfiltrovaní surového pentaerytritolu sa matečné lúhy ďalej nespracujú. Z roztoku sa síce týmto spôsobom môže získať vysoké % pentaerytritolu, ale síran vápenatý je nezužitkovaný odpad. Pre značne zriedené roztoky okolo 3 % hmot. sa z vodných roztokov nezískava kyselina mravčia priamo, ale azeotropickou destiláciou, prípadne extrakciou.

Ďalším spôsobom izolácie pentaerytritolu je neutralizácia reakčného roztoku kyselinou mravčou alebo octovou na pH 5,5 až 6,5 a zakonzentrovanie pri vyššej teplote do nasýtenia roztoku na pentaerytritol. Po oddelení pevného mravčanu vápenatého sa roztok nechá vykryštalizovať ochladením na 15 až 25 °C.

Variáciou tohoto procesu je tiež koncentrovanie reakčného roztoku a ochladenie za účelom získania zmesi mravčanu vápenatého a pentaerytritolu. Po oddelení zmesi sa pentaerytritol rozpúšťa v horúcom koncentrovanom roztoku mravčanu vápenatého, z ktorého sa po ochladení získa pentaerytritol.

Iné metódy zasa využívajú zrážanie mravčanu vápenatého pridávaním glycerínu, etylenglykolu, benzylalkoholu alebo vodného acetónu.

V prípade použitia hydroxidu sodného ako katalyzátora sa roztok po neutralizácii na pH 7 až 8 zahusťuje na špecifickú hmotnosť 1 250 až 1 290 kg/m³ pri teplote 50 °C. Po ochladení na teplotu 10 až 25 °C sa získa pentaerytritol s minimálnym množstvom nečistôt. Z matečného roztoku sa získava mravčan sodný zmiešavaním roztokov s etanolom alebo propanolom.

Pentaerytritol sa získava z matečného roztoku po odparení vody do sucha extrakciou so sekundárnym alebo terciárnym alifatickým alkoholom alebo so stredne koncentrovaných lúhov extrakciou s formaldehydom.

Tiež sú známe spôsoby, keď sa z matečného roztoku získava zmes pentaerytritolu a mravčanu vápenatého zakonzentrovaním matečných roztokov oca na 20 % obsah vody. Extrakciou metanolom sa oddelia z roztoku sirupy a pevná zmes mravčanu vápenatého a pentaerytritolu sa vracia do recyklu (Čs. pat. 151 303).

Uvedené spôsoby majú značné nevýhody v tom, že pri extrakcii s organickými látkami sa do prostredia uvádza ďalšia látka, ktorú je potrebné z ekonomických dôvodov oddelovať a recyklovať.

Okrem toho v prípade, že sa pracuje s úplným odparením vody, keď sa straty pentaerytritolu a príslušného mravčanu minimalizujú, proces sa ťažko kontinualizuje a okrem toho je potrebné ternárnu zmes deliť na jednotlivé zložky. V matečných roztokoch sa totiž okrem mravčanu a pentaerytritolu nachádza určité množstvo látok, a to buď z vedľajších paralelných alebo následných reakcií. Tieto sa najčastejšie označujú ako sirupy.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob izolácie pentaerytritolu a/alebo mravčanu vápenatého z matečných roztokov získaných po oddelení zmesných solí v prvom stupni po kryštalizácii surového pentaerytritolu z reakčnej zmesi, vzniknutej kondenzáciou formaldehydu a acetaldehydu za prítomnosti hydroxidu vápenatého zahusťovaním uskutočňuje tak, že matečný roztok sa ďalej najmenej jednostupňovo zahusťuje na obsah vody aspoň v jednom stupni 25 až 50 % hmot., pričom po každom zahutnení sa zo suspenzie oddelí pentaerytritol a mravčan vápenatý, s výhodou po doplnení alkoholmi s 1 až 4 atómami uhlíka na obsah kvapalnej fázy 30 až 70 % a pevná fáza sa spravidla pred ďalším spracovaním premyje vodou alebo vodnými roztokmi získanými pri výrobe pentaerytritolu.

Výhodou uvedeného spôsobu získavania pentaerytritolu a mravčanu vápenatého je vysoké percento izolovaných produktov a minimálne straty v odpadných lúhoch. Okrem tejto výhody uvedeným spôsobom sa docieľi oddelenie uvedených látok od vedľajších sirupovitých podielov, vznikajúcich v priebehu kondenzačnej reakcie formaldehydu s acetaldehydom, ale aj následnými reakciami formaldehydu. Veľkou výhodou je tiež, že pri dodržaní podmienok podľa tohoto vynálezu sa proces izolácie hlavných produktov dá výhodne kontinualizovať. Okrem toho zníži sa tiež nebezpečenie "zarastania" potrubia spôsobené uvádzaním pevných látok a sirupov, čím sa v značnej miere predĺži doba ohodu prevádzky od jednej po druhú technologickú odstavku.

Matečný roztok po prvom oddelení pentaerytritolu a mravčanu vápenatého po prvej kryštalizácii obsahuje okolo 7 % hmot. pentaerytritolu, 12 % mravčanu vápenatého a okolo 5 % vedľajších látok, tzv. sirupov.

Uvedený roztok sa podrobí ďalšiemu spracovaniu spočívajúcim v zahutnení odparením vody na obsah okolo 35 % v zbytku.

Uvedené množstvo vody je dôležité dodržať, resp. pri zahutnení na vyšší stupeň doplniť rozpúšťadlom sirupov, nakoľko pod uvedeným množstvom dochádza k zhoršenému oddelovaniu pevnej fázy. Nakoľko sa odparovanie robí pri zvýšenej teplote 80 až 105 °C, je potrebné pred oddelovaním pevnej fázy roztok ochladiť, aby sa získalo podľa možnosti maximálne množstvo suspenzie. Teplota zmesi pred filtráciou má byť okolo 25 °C. Pri tejto teplote je rozpustnosť pentaerytritolu vo vode 6,7 % hmot.. Pri vyššej teplote by sa zvyšovali straty produktu (pri 66 °C je rozpustnosť už 21,0 % hmot.).

Uvedeným prvým odparením sa z 1000 kg matečných lúhov I získa 215 kg filtrátu II

o obsahu v priemere 7,5 % hmot. pentaerytritolu, 11,7 % hmot. mravčanu vápenatého a filtračný koláč obsahujúci 90 kg mravčanu vápenatého a 54 kg pentaerytritolu. Vo 215 kg filtrátu II je ešte 16 kg pentaerytritolu a 25,0 kg mravčanu vápenatého a okolo 60 % vody. Filtrát II sa znovu zahustí na obsah vody cca 35 % hmot. a po ochladení na teplotu 25 °C sa znovu oddelí pevná fáza. Druhou filtráciou sa získa pevná fáza o obsahu 6 kg pentaerytritolu a 10 kg mravčanu vápenatého. Tým sa z filtrátu I vyizoluje: po I zahustení 77 % hmot. PE a 80 % mravčanu vápenatého a po II zahustení 85,7 % hmot. PE a 88,3 % mravčanu vápenatého. Pri tretom zahustení v dôsledku značného obsahu sirupov v zbytku je výhodné po zahustení do okolo 20 % hmot. vody pridať k zbytku rozpúšťadla v takom množstve, aby pevná fáza a sirupy tvorili maximálne 65 % hmot. Rozpúšťadlo má byť taká látka, ktorá rozpúšťa dobre sirupy, ale nerozpúšťa, alebo len v obmedzenej miere, pentaerytritol. Takéto požiadavky dobre vyhovujú alkoholy, napr. metanol. Postup je potom taký, že po zahustení sa suspenzia ochladí a pridať sa cca 80 % alkoholu na suspenziu. Po rozmiešaní sa odfiltruje pentaerytritol a mravčan vápenatý. Týmto spôsobom sa straty pentaerytritolu a mravčanu vápenatého znížia na cca 5 %, vzhľadom na obsah v matečných lúhoch I resp. na menej ako 2 %, vzhľadom na vyrobený mravčan vápenatý a pentaerytritol. Obyčajne však postačujú prvé dve zahustenia matečného lúhu I, pretože už po druhej separácii pevnej fázy sú straty na pentaerytritol len do 5 % z vyrobeného množstva.

Tiež prvé a druhé zahusťovanie sa môže prevádzkať tak, že sa zahusťuje na obsah vody nižší ako 35 %. Tu je dôležité pred oddelovaním pevnej fázy pridať k suspenzii výhodne za studena zriedovadlo, resp. rozpúšťadlo sirupov, napr. metanol. Tým sa už pri prvých dvoch zahusteniach znížia straty pentaerytritolu v matečných roztokoch na cca 2 % na vyrobený pentaerytritol. Nakoľko pevná fáza získaná po oddelení matečných lúhov obsahuje ešte sirupy obsiahnuté ako vlhkosť v rozpúšťadle, výhodné je ju premývať. Na premývanie je vhodné použiť buď čistú vodu alebo výhodnejšie roztoky, získané napr. z oddelenia čistého pentaerytritolu. Pritom obsah sirupov v premývacích roztokoch musí byť nižší ako obsah v matečných lúhoch po oddelení pevnej fázy.

Hoci vo vynáleze uvádzame len spôsob izolácie pentaerytritolu, pripraveného kondenzáciou formaldehydu a acetaldehydu v alkaliickom prostredí, je možné uvedený spôsob využiť i pri izolácii iných di- až polyolov pripravených podobným spôsobom.

Výhodou uvedeného postupu je najmä dosiahnutie vysokého množstva izolovaného produktu pri plnej kontinualizácii procesu a odstránení príčin častých odstávok prevádzky a dôvodov upchávania potrubia so zahusteným produktom.

Ďalšie možnosti kombinácie, ako i konkrétne prevedenie postupu sú uvedené v príkladoch.

Príklad 1

5 000 g matečných roztokov I po oddelení časti mravčanu vápenatého a pentaerytritolu obsahuje 7,66 % hmot. pentaerytritolu, 11,56 % hmot. mravčanu vápenatého a 5,0 % hmot. sirupov. Roztok obsahoval 74 % hmot. vody, 383 g pentaerytritolu, 578 g mravčanu vápena-

197 891

tého a 250 g sirupov.

Roztok sa zahustil na obsah vody 40 % hmot. pri 80 °C za zníženého tlaku. Po ochladení roztoku na 25 °C sa oddelila tuhá fáza. Po oddelení tuhej fázy, obsahujúcej 286 g pentaerytritolu, 428 g mravčanu vápenatého a 50 g sirupov sa získalo 1260 g matečného roztoku II, obsahujúceho 7,72 % hmot. pentaerytritolu, 13,0 % hmot. mravčanu vápenatého, 15,2 % hmot. sirupov a 64 % hmot. kvapalných podielov.

Filtrát II uvedeného zloženia sme podrobili spracovaniu za účelom nájdenia vhodnej metodiky a za účelom získania maximálneho množstva pentaerytritolu, a teda minimálnych strát. 1 000 g filtrátu II sme odparili do sucha. Odparením sme získali 358 g pevného produktu. Tento sme extrahovali dvomi dávkami metanolu najprv 500 g a potom 216 (33 % sušiny v sume metanolu). Po odfiltrovaní a vysušení suspenzie sme získali 154 g pevného podielu o obsahu 28,6 % hmot. pentaerytritolu (stanovené gravimetricky), 67,6 % hmot. mravčanu vápenatého a 2,7 % hmot. sirupov. Vo filtráte sme stanovili tiež pentaerytritol, mravčan vápenatý a sirupy. Výsledky sú uvedené v tabuľke 1.

Tab. 1 Matečný lúh II odparený do sucha a extrahovaný metanolom (obsah rozpúšťadla 66 % hmot.).

	Pentaerytritol (g)	Mravčan vápenatý (g)	Sirupy (g)
Násada	77,2	130,0	151,8
Kryštalický podiel	41,2	104,1	4,2
Filtrát	36,0	14,9	147

Ďalej sme postupovali tak, že matečné lúhy II 1000 g sme zahusťovali na rôzny obsah vody a po doplnení metanolom na rozličný obsah rozpúšťadla sme filtráciou oddelovali pevnú fázu od kvapaliny. Výsledky sú uvedené v ďalších tabuľkách.

Tab. 2 Matečný lúh II zahustený na 10,0 % hmot. vody a doplnený metanolom (z 1 000 g násady)

Obsah rozpúšťadla [% hmot.]	zloženie pevného podielu [g]			Zloženie filtrátu [g]		
	PE	Caf	Si	PE	Caf	Si
35	61,1	110,7	30,9	16,1	20,8	116
52,6	49,7	104,1	15,8	18,2	18,3	123
64,1	41,8	100,6	9,5	28,4	17,4	132

Tab. 3 Matečný lúh II zahustený na obsah vody 15,2 % hmot. a doplnený metanolom (z 1 000 g násady)

Obsah rozpúšťadla [% hmot.]	Zloženie pevného podielu [g]			Zloženie filtrátu [g]		
	PE	Caf	Si	PE	Caf	Si
36,3	55,8	102,4	18,2	18,0	27,7	137,1
40,4	49,8	99,9	17,8	18,0	25,9	149,5
54,1	42,9	103,8	13,5	22,5	32,0	139,5
57,6	40,0	104,3	9,2	23,6	23,0	144,0
65,0	32,2	104,1	6,6	30,1	25,2	157,4

Tab. 4 Matečný lúh II zahustený na obsah vody 26,3 % hmot. (1 000 g násady)

Obsah rozpúšťadla [% hmot.]	Zloženie pevného podielu [g]			Zloženie filtrátu [g]		
	PE	Caf	Si	PE	Caf	Si
35,8	56,0	99,0	19,1	17,9	29,7	137,8
41,0	49,7	100,0	16,4	18,6	26,6	140,0
48,0	46,8	102,6	12,8	21,7	25,2	141,0
59,6	37,3	100,0	10,8	29,7	25,3	146,0
67,0	30,6	103,9	8,4	33,3	25,2	152,0

Tab. 5 Matečný lúh II zahustený na obsah vody 34,9 % hmot. (1 000 g násady)

Obsah rozpúšťadla [% hmot.]	Zloženie pevného podielu [g]			Zloženie filtrátu [g]		
	PE	Caf	Si	PE	Caf	Si
34,9	48,7	80,8	19,7	20,6	41,9	131,8
39,0	43,3	93,8	17,5	23,8	42,3	140,0
52,3	30,5	88,7	14,5	33,3	41,0	142,0
62,3	20,1	91,0	9,6	43,9	38,0	146,0
68,8	13,4	95,0	7,5	54,5	35,0	146,0

K výsledkom uvedeným v tabuľkách a až 5 uvádzame, že podiel do 35 % hmot. obsahu rozpúšťadla sa obtiažne oddeľoval na filtri. Až podiel s týmto obsahom sa dal filtrovať. Z týchto dôvodov sme roztok s rôznym obsahom vody dopĺňali metanolom.

Pre názornosť uvádzame percentá získaného pentaerytritolu a mravčanu vápenatého v závislosti od rôzneho obsahu vody pri konštantnom množstve rozpúšťadla.

197 891

Tab. 6 Vplyv obsahu vody v zahustenom matečnom lúhu II na množstvo získaného pentaerytritolu a mravčanu vápenatého doplnené metanolom na obsah rozpúšťadla 35 % hmot.

Obsah vody [% hmot.]	Izolovateľnosť [%]	
	PE	Caf
10	79,1	85,1
15,2	72,3	78,8
26,3	72,5	76,1
34,9	63,1	62,1

Tab. 7 Vplyv obsahu vody v zahustenom matečnom lúhu II na množstvo získaného pentaerytritolu a mravčanu vápenatého doplnené metanolom na obsah rozpúšťadla 67 % hmot. (násada 1 000 g)

Obsah vody [% hmot.]	Izolovateľnosť produktov [%]	
	PE	Caf
-	53,4	80,0
10,0	54,1	77,4
15,2	41,7	80,0
26,3	39,6	79,9
34,9	17,4	73,1

Ako z uvedených výsledkov vidieť, ako i z pozorovania, že z produktu z menej ako 30 % rozpúšťadla sa veľmi obtiažne oddeluje tuhá fáza najvyššie množstvo získaného pentaerytritolu sa dosahuje s najnižším množstvom rozpúšťadla i vody. Z hľadiska transportu hmoty i z hľadiska delenia pevného podielu od kvapaliny je výhodné pracovať s obsahom rozpúšťadla okolo 35 % pri delení pri teplote 25 °C.

Podľa uvedených výsledkov je vhodné pri kombinácii s rozpúšťadlom zahusťovanie robit' do 26 % obsahu vody s tým, že pred delením za studena sa pridá metanol do 35 % rozpúšťadla na filtračnú násadu.

Príklad 2

Na spracovanie sme použili matečný roztok II s obsahom 7,5 % hmot. pentaerytritolu, 11,7 % hmot. mravčanu vápenatého, 20,1 % hmot. sirupov a 59,2 % hmot. vody.

Na zahusťovanie sme brali 500 g vzorky matečného lúhu, ktoré sme odparovali na vákovej rotačnej odparke pri teplote 65 °C tak, aby zbytok po odparení obsahoval 35 % hmot. vody. Na zrovnanie sme v niektorých prípadoch odparovali vzorok do sucha a roz-

púšťali v čistom metanole v rôznych množstvách, aby sme získali zrovnanie s možnosťami delenia pevných produktov. Po zahutení sme produkt ochladili na 22 °C a po zriedení metanolom filtrovali.

Množstvá izolovaných produktov boli nasledovné:

Obsah vody v produkte pred delením	Obsah metanolu v produkte	Izolovaný produkt	
		PE [%]	Caf [%]
34,9	-	55,0	48,0
34,9	6,0	56,0	51,0
34,9	25,0	42,0	59,0
0,0	64,0	77,0	91,0
0,0	64,0	75,0	87,2
0,0	64,0 (60 °C)	56,5	86,0
0,0	50,0	75,6	80,0
0,0	34,9	85,9	90,3

Príklad 3

500 g matečných lúhov II. o obsahu 8,61 % hmot. pentaerytritolu, 10,0 % hmot. mravčanu vápenatého a 22,5 % hmot. sirupov sme odparili do sucha pri teplote 80 °C za zníženého tlaku. K odparku sme pridali metanol tak, aby obsah metanolu v produkte bol 60 %. Získalo sa 64,7 % pentaerytritolu a 88 % mravčanu vápenatého. Keď sa použilo 50 % metanolu, získali sme 67,4 % pentaerytritolu a 87 % mravčanu. Pri použití 33 % metanolu sa získalo 70,9 % pentaerytritolu a 85 % mravčanu vápenatého z pôvodnej násady.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob izolácie pentaerytritolu a/alebo mravčanu vápenatého z matečných roztokov získaných po oddelení zmesných solí v prvom stupni po kryštalizácii surového pentaerytritolu z reakčnej zmesi vzniknutej kondenzáciou formaldehydu a acetaldehydu za prítomnosti hydroxidu vápenatého zahusťovaním, vyznačujúci sa tým, že matečný roztok sa ďalej najmenej jednostupňovo zahusťuje na obsah vody aspoň v jednom stupni 25 až 50 % hmot., pričom po každom zahutení sa zo suspenzie oddelí pentaerytritol a mravčan vápenatý, s výhodou po doplnení alkoholmi s 1 až 4 atómami uhlíka na obsah kvapalnej fázy 30 až 70 % a pevná fáza sa spravidla pred ďalším spracovaním premyje vedou alebo vodnými roztokmi získanými pri výrobe pentaerytritolu.