



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

202 435

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 10 01 79

(21) PV 233 - 79

(51) Int. Cl.³ C 07 C 47/04

(40) Zverejnené 30 04 80

(45) Vydané 01 06 83

(75)

Autor vynálezu KOMORA LADISLAV ing. CSc., PRIEVIDZA

(54)

Spôsob stabilizácie formaldehydu

Vynález rieši spôsob stabilizácie formaldehydu pri zvýšených teplotách najmä v kyslom a neutrálnom prostredí, hlavne za prítomnosti solí slabých kyselín, predovšetkým pri jeho tlakovej destilácii, alebo rektifikácii.

Stabilizácia sa uskutočňuje prídavkami anorganických a/alebo organických látok schopných prenosu kyslíka, najmä zlúčenín prvkov s prechodným mocenstvom, s výhodou zlúčenín chrómu a mangánu ako aj zlúčenín bóru, v množstve 0,1 až 5 % hmot. na roztok formaldehydu.

Vynález rieši spôsob stabilizácie formaldehydu pri zvýšených teplotách najmä v kyslom a neutrálnom prostredí, hlavne za prítomnosti solí slabých kyselín, predovšetkým pri jeho tlakovej destilácii, alebo rektifikácii.

V technologickej praxi v mnohých prípadoch je potrebné z reakčných roztokov odstraňovať nezreagovaný zbytkový formaldehyd. Napríklad pri priemyselnej výrobe di- až polyolov tieto sa výhodne pripravujú kondenzáciou formaldehydu s iným aldehydom a/alebo ketónom v zásaditom prostredí. Reakcia je všeobecná v tom zmysle, že takýmto spôsobom je možné kondenzovať všetky aldehydy alebo ketóny, ktoré majú aspoň jeden vodík na α -uhlíku vzhľadom ku karbonylovej skupine.

Vodíky sa postupne nahrádzajú metylovou skupinou z formaldehydu, pričom po úplnej substitúcii vodíkov sa reakcia ukončuje redukciou karbonylovej skupiny zmiešanou Cannizzarovou reakciou, za súčasnej oxidácie formaldehydu na kyselinu mravčiu. Týmto spôsobom sa z formaldehydu a z acetaldehydu pripravuje pentaerytritol, z propiónaldehydu 1,1,1-trimetyloletán, z izobutyraldehydu - neopentylglykol, z cyklohexanónu 2,2,6,6-tetrametylo-cyklohexanol a pod. [E. Berlow, R. H. Barth, J. E. Snow: The Pentaerythritols, Reinhold Publ. Co., New York 1958; J. F. Walker: Formaldehyde, Am. Chem. Soc. Monograph Series, New York 1953].

Za účelom dosiahnutia čo najvyššieho výťažku žiadaného produktu je výhodné pracovať s prebytkom formaldehydu. Prebytok býva 30 až 250 %, vzhľadom k teoretickému množstvu. Pri týchto vysokých molárnych prebytkoch formaldehydu bolo by neekonomické nadbytočný formaldehyd chemicky alebo tepelne odstraňovať a preto sa tento z reakčných roztokov po neutralizácii získava spravidla tlakovou destiláciou (britský pat. 757 564). Tlaková destilácia, tj. destilácia nad teplotou 100 °C, je nutná z dôvodov rovnováhy formaldehyd - metylénglykol - voda, v dôsledku ktorej sa do 100 °C destilát neobohacuje formaldehydom, ale vodou.

Pri zvýšených teplotách však dochádza v kyslom prostredí, najmä pri pH menšom ako 4, k reakcii formaldehydu s alkoholmi, a v zásaditom prostredí zasa ku konverzii formaldehydu na sirupy. Zatiaľ čo potlačenie tvorby formálov z di- až polyolov odstraňuje spôsob podľa čs. autorského osvedčenia č. 193 858, potlačenie tvorby sirupov z formaldehydu pri zvýšených teplotách nad 100 °C zatiaľ nebol popísaný. Z uvedených dôvodov sa oddelovanie formaldehydu riešilo kompromisom, a to používali sa čo možno najnižšie teploty, resp. veľmi krátke doby pobytu v kolóne. Uvedené opatrenia však kladú zvýšené nároky na konštrukciu rektifikačnej kolóny a nepriaznivo ovplyvňujú deliacu účinnosť rektifikačnej kolóny.

Uvedené nevýhody odstraňuje spôsob podľa tohto vynálezu, pri ktorom sa stabilizácia formaldehydu pri zvýšených teplotách nad 100 °C v kyslom a neutrálnom prostredí, najmä za prítomnosti solí slabých kyselín, s výhodou pri jeho tlakovej destilácii alebo rektifikácii, uskutočňuje sa prídavkami anorganických a/alebo organických látok schopných prenosiť kyslíka, najmä zlúčenín prvkov s prechodným mocenstvom, s výhodou zlúčenín chrómu

a mangánu ako aj zlúčenín bóru, v množstve 0,1 až 5 % hmot. na roztok formaldehydu.

Pri uvedenom spôsobe rektifikácie sa získava vysoká účinnosť v oddeľovaní formaldehydu, pričom roztoky sú tepelne stabilné a sirupy z formaldehydu prakticky nevznikajú. Týmto spôsobom sa dá veľmi výhodne oddestilovať formaldehyd z reakčných roztokov s vysokou účinnosťou delenia a napríklad jeho recirkuláciou sa výhodne dajú znížiť jeho spotrebné normy na žiadaný produkt.

Prítomnosť uvedených látok prenášajúcich kyslík počas tepelného namáhania roztoku inhibuje resp. retarduje tvorbu kondenzátov z formaldehydu. Tým v porovnaní s predchádzajúcim stavom umožňujú pracovať pri vyšších teplotách bez toho, aby formaldehyd zreagoval na sirupy, čím podstatne znižujú množstvo izolovaného formaldehydu, ako aj zhoršujú kvalitatívne parametre vlastného produktu, čím sekundárne spôsobujú straty na finálnom produkte počas dočisťovania surového produktu.

Roztok, z ktorého sa má formaldehyd odstraňovať alebo tepelne spracovať pri zvýšených teplotách, má mať pH 4 až 7 najlepšie má byť neutrálny až slabokyslý.

V prípade, že sa tepelné namáhanie robí v autokláve, je potrebné pridať k spracovávanému roztoku niektorú zlúčeninu prechodného prvku v množstve cca 0,05 až 2,0 % hmot. prvku počítaného na roztok. Ako zlúčeniny sa môžu použiť zlúčeniny prechodných kovov, najmä podskupín chrómu, mangánu, železa, lantanidy a iné ďalej organické aromatické nitrozlúčeniny, látky prenášajúce kyslík t.j. oxidoredukčné látky a zlúčeniny bóru, ktoré síce nepôsobia ako látky prenášajúce kyslík, ale v dôsledku reakcie s vicinálnymi diolmi (glykolmi) tento z reakčného prostredia viažu, čím potláčajú autokatalytický vplyv na tvorbu sirupov z formaldehydu.

Najväčší účinok zo skúšaných látok preukázali zlúčeniny chrómu, ktorého aplikácia už v množstve 0,2 % hmot. chrómu na násadu bola postačujúca na potlačanie tvorby sirupov. Konkrétne sme odskúšali síran ohromitý. Podobné účinky vykazoval tetraboritan dvojsodný, ktorého bolo potrebné použiť v množstve 0,28 % hmot. bóru na násadu.

Ostatné látky, i keď tiež vykazovali inhibičnú účinnosť na potlačanie tvorby sirupov, z dôvodov vyššej ceny resp. farebnosti apod. sa zdajú menej vhodné na technologické využitie.

Zlúčeniny sa môžu aplikovať buď nezriedené, prípadne vo forme roztokov.

Tiež sa môže aplikovať v diskontinuálnom, prípadne kontinuálnom usporiadaní. V prípade kontinuálneho usporiadania, napr. v rektifikačnej kolóne, je vhodné privádzať prídavky prenášačov kyslíka priamo v prúde nástreku na kolónu, prípadne je možné nastrekovať roztok do rôznych častí kolóny, napr. s refluxom na hlavu kolóny.

Hoci v príkladoch prevedenia uvádzame len spôsob stabilizácie formaldehydu v reakčných roztokoch prípravy polyolov, je zrejmé, že uvedený spôsob sa dá aplikovať v rôznych roztokoch formaldehydu, ktoré sú vystavené teplotnému namáhaniu pri teplotách nad 100 °C.

Príklad 1

Meranie tepelnej stability formaldehydu sa robí v 1,5 l nerezovom autokláve. Autokláv je opatrený magnetickým kotvovým miešadlom, teplomerom, manometrom, je oplášťovaný na temperovanie.

Na vyhrievanie autoklávu sa používa vyhrievanie pomocou termostatu, ako teplotné médium sa používa silikonový olej.

Reakčná zmes sa nasáva do autoklávu pomocou vakuu, pričom cirkulácia média sa zapínala po nasatí kvapaliny do autoklávu a vyhriatí média na potrebnú teplotu.

Výsledky pokusov sú zhrnuté v tabuľke 1.

Tabuľka 1 Vplyv reakčnej teploty na tvorbu sirupov kondenzátov formaldehydu

Ako surovina sa použije reakčný roztok z prípravy pentaerytritolu s molárnym pomerom formaldehyd : acetaldehyd 11 : 1.

Roztok má zloženie: 15,0 % hmot. formaldehyd,
0,16 % hmot. sirupy,
7,65 % hmot. monopentaerytritol,
0,1 % hmot. dipentaerytritol a
8,0 % hmot. mravčan sodný.

Násada do autoklávu 200 g.

Číslo pokusu	Reakčná teplota [%]	Reakčná doba [%]	Prídavok druh	Množstvo [■] [% hmot.]	Tvorba kondenzátov a formaldehydu [% hmot.]
1	100	6,0	-	-	-
2	120	6,0	-	-	5
3	140	3,0	-	-	50,0
4	150	0,5	-	-	40,0
5	140	6,0	MnSO ₄	2	0,0
6	140	4,0	CuSO ₄	0,5	0,0
7	140	3,0	NiSO ₄	1,0	0,5
8	140	8,5	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10 H ₂ O	1,7	0,0
9	140	9,0	KCr(SO ₄) ₂ ·12 H ₂ O	1,0	1,0
10	140	8,0	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10 H ₂ O	0,2	0,0
11	140	6,0	nitrotolúen	2,0	1,0
12	140	6,0	Ce ₂ (SO ₄) ₃	1,0	0,0
13	140	6,0	Fe ₂ (SO ₄) ₃	3,0	0,0

■ Množstvo prídavku počítané v [% hmot.] účinného prvku na násadu (Mn, Cu, Ni, B, Cr,

202 435

Ce, Fe, org. látka).

Prvé štyri pokusy sa robia bez prídavkov prenášačov kyslíka. V závislosti od teploty vzniká rôzne množstvo sirupov, ktoré s teplotou vzrástlo až na 50 %.

Prídavkami látok v pokusoch 5 až 13 sa potlačila i pri predĺženej reakčnej dobe tvorba sirupov.

Roztok, najmä po použití bórazu a mangánu, je vodojasný. V prípade, že roztok pri iných aplikáciách je sfarbený po inhibítore, osvedčuje sa použitie katexu na zachytávanie inhibítora.

Príklad 2

Rektifikácia formaldehydu z reakčného roztoku z prípravy neopentylglykolu sa robí na kolóne s 30 patrami pri teplote 150 °C.

Inhibícia sa robí s použitím 0,3 % hmot. tetraboritanu sodného (počítané na bór a reakčný roztok).

Pri delení roztoku s obsahom 5 % hmot. formaldehydu sa získa hlavový produkt s koncentráciou 13 % hmot. formaldehydu a päťový produkt s obsahom 0,1 % hmot. formaldehydu a 0,1 % hmot. sirupov.

V prípade, že sa robila rektifikácia bez inhibítora päťový produkt je žltohnedý a obsahuje 1 % hmot. sirupov z formaldehydu.

Podobné výsledky sa bez sirupov získali, keď sa kyselina boritá vo forme vodného roztoku privádza ako reflux na hlavu kolóny, prípadne do ochudobňovacej časti kolóny.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob stabilizácie formaldehydu pri teplotách nad 100 °C v kyslom a neutrálnom prostredí, najmä za prítomnosti solí slabých kyselín, pri jeho tlakovej destilácii alebo rektifikácii, vyznačujúci sa tým, že sa uskutočňuje prídavkami anorganických a/alebo organických látok schopných prenosu kyslíka, najmä zlúčenín prvkov s prechodným mocenstvom, s výhodou zlúčenín ohrômu a mangánu ako aj zlúčenín bóru, v množstve 0,1 až 5 % hmot. na roztok formaldehydu.