



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

253445
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 31/24

(22) Prihlášené 20 05 86
(21) [PV 3655-86.O]

(40) Zverejnené 12 03 87

(45) Vydané 15 10 88

(75)

Autor vynálezu

KOMORA LADISLAV ing. CSc., VANKO MILAN ing. CSc., PRIEVIDZA,
PAEO ONDREJ ing., HUMENNĚ, CHOCHOLÁČIK LUDOVÍT ing.,
ŽEDENYI MIKULÁŠ ing., KOVÁČ JOZEF ing., MICHALOVCE,
BINDAS JÁN ing., VRANOV nad Topľou, VAJDA JOZEF ing., STRÁŽSKE

(54) Spôsob izolácie pentaerytritolu a/alebo mravčanu vápenatého z roztokov

1

2

Pri postupe sa časť matečných lúhov po oddelení tuhého podielu, pentaerytritolu a/alebo mravčanu vápenatého, vracia späť na zahustenie, pričom množstvo odťahu z výroby sa reguluje tak, aby obsah sušiny v odťahu bol 41 až 75 % hmot. s tým, že pri zvyšovaní obsahu sušiny nad požadovanú hranicu sa odťah z výroby zvyšuje a pri poklese sušiny sa zvyšuje vratný cirkulačný prúd na zahustenie.

Vynález rieši technicky a technologicky nenáročný spôsob izolácie pentaerytritolu a/alebo mravčanu vápenatého z roztokov.

Priemyselná 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 reakčných roztokov záležia jednak od druhu použitého kondenzačného činidla, jednak od toho, či sa pracuje s malými, resp. väčšími prebytkami formaldehydu.

V prípade použitia hydroxidu vápenatého ako kondenzačného katalyzátora a malých prebytkov formaldehydu sa prebytok formaldehydu nechá tepelne doreagovať v alkalickom prostredí pri zvýšenej teplote a roztok sa neutralizuje anorganickými alebo organickými kyselinami na pH $6,0 \pm 0,8$ (E. Berlow, R. H. Barth, J. E. Snow: The Pentaerythritols, Reinhold Publ. Corp., New York 1958).

Pri vyšších prebytkoch formaldehydu sa reakčný roztok pred odstraňovaním formaldehydu zneutralizuje na pH menšie ako 7,0. Formaldehyd sa z roztoku odstraňuje najčastejšie destiláciou pri zvýšenom tlaku, alebo vyhánaním priamou parou.

Zahusťovanie roztoku po odstránení formaldehydu pri použití hydroxidu vápenatého ako kondenzačného činidla sa robí vzhľadom k rozpustnosti pentaerytritolu a mravčanu vápenatého pri teplotách 80 až 100 °C na nasýtený roztok pentaerytritolu pri teplote zahusťovania.

Suspénzia mravčanu vápenatého sa oddelí a roztok pentaerytritolu sa nechá vykryštalizovať. Vykryštalizovaný surový pentaerytritol sa vedie na spracovanie na finálny produkt, zatiaľ čo matečné lúhy zo surovej kryštalizácie sa znova zakoncentrujú. Po ochladení koncentráta sa zahustený podiel zriedi alkoholmi na rozpustenie sirupov a pevný podiel zmesi pentaerytritolu a mravčanu vápenatého sa po oddelení vráti na spracovanie pred prvé odparovanie do roztoku.

Druhý filtrát (sirupy) odchádza z výroby ako odpad, resp. na ďalšie využitie [Čs. AO 151 303 (1973)].

Pre zníženie investičných nákladov na druhé odparovanie a separáciu zmesných solí bolo navrhnuté spracovanie časti filtrátu, po oddelení surového pentaerytritolu, cirkuláciou pred prvý stupeň zahusťovania roztoku pentaerytritolu, pričom 10 až 80 % filtrátu je odvádzané z výroby [Čs. AO 207 820].

Zatiaľ čo nevýhodou prvého postupu je zanášanie organických horľavých látok do technológie, ktoré je nutné znova z matečných roztokov získavať, druhým postupom sa pred kryštalizáciou surového pentaerytritolu privádzajú do roztoku látky, sirupy, ktoré zhoršujú kvalitatívne parametre pen-

taerytritolu tak, že sa zvyšuje spotreba sorbentov na ich odstránenie.

Z týchto dôvodov je výhodnejšie voliť taký technologický postup, ktorý by odstránil z technológií organické rozpúšťadlá, ale súčasne nezavádzal by zahustené matečné lúhy cirkuláciou pred surovú kryštalizáciu.

Modifikáciou (Čs. AO 151 303) je postup, pri ktorom sa pracuje bez rozpúšťadiel s tým, že v druhom stupni sa získavajú zmesné soli po zahutnení matečných lúhov I. podľa hustoty roztokov pri teplote 80 °C.

Pri tom sa síce zvýšia straty mravčanu vápenatého odťahom v matečných lúhoch II, ale množstvo pentaerytritolu zostáva s prvým postupom približne na rovnakej úrovni [Čs. AO 194 552 (1977)].

Bolo zistené, že i tieto matečné lúhy II, sú zdrojom pentaerytritolu a mravčanu, ktoré je možné získať, a tak zlepšiť bilanciu výroby ďalším, najmenej jednostupňovým zahusťovaním roztokov na obsah vody 25 až 50 % hmot., pričom po každom zahutnení sa zo suspenzie oddelí tuhá fáza. Aby bolo možné suspenziu oddeliť, v suspenzii musí byť prítomné najmenej 35 % hmot. rozpúšťadla (vody, resp. nižších alkoholov alebo ich zmesi). [Čs. AO 197 891 (1977)].

Pri tom je dôležité vzhľadom k postupnému narastaniu viskozity roztokov zabezpečiť dostatočnú dobu kryštalizácie, aby sa z presýtených roztokov nezvyšovali straty produktov [Čs. AO 209 362 (1981)].

Za účelom čo najväčšieho zníženia investičných nákladov, ako i obmedzenia organických rozpúšťadiel vo výrobe je výhodné pracovať podľa tohto vynálezu, no v jednom stupni (Čs. AO 197 891). Tento modifikovaný postup je predmetom tohto vynálezu.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob izolácie pentaerytritolu a mravčanu vápenatého z roztokov zahusťovaním, kryštalizáciou a oddeľovaním tuhého podielu a matečných lúhov uskutočňuje tak, že časť matečných lúhov po oddelení tuhého podielu sa vracia späť na zahutnenie, pričom množstvo odťahu z výroby sa reguluje podľa obsahu vody, resp. koncentrácií sušiny v matečných lúhoch tak, aby obsah sušiny v odťahu bol 41 až 75 % hmot., s výhodou 60 ± 5 % hmot. s tým, že pri zvyšovaní obsahu sušiny nad požadovanú hranicu sa odťah zvyšuje a pri poklese sušiny sa zvyšuje vratný cirkulačný prúd na zahutnenie.

Postupom podľa uvedeného vynálezu sa dosiahne zvýšenie množstva izolovaného pentaerytritolu a mravčanu vápenatého a tým sa znížia i straty týchto žiadaných produktov z výroby. Tým sa ďalej znižujú spotrebné normy surovín a energií na tonu vyrobeného produktu a súčasne sa zvýši množstvo dobropísaného mravčanu, bez nárokov na ďalšie odparovacie a separačné zariadenie. Vhodným prepojením cirkulačného potrubia je možné vracat časť matečných lúhov späť pred odparovacie zariadenie. Pri

tom nerozhoduje technológia, ktorú sme použili v reakčnej časti, t. j. či sme pracovali s tepelnou likvidáciou formaldehydu, alebo s odrektifikovaním nezreagovaného formaldehydu.

V prvom prípade, keď vedľajším produktom reakcií sú kondenzáty formaldehydu, hydroxyaldehydy — sirupi, vzhľadom k ich viskozite a vzhľadom k viazaniu časti vápnika je potrebné pracovať s vyšším obsahom vody v odťahu pentasirupov. V prípade, že kondenzáty formaldehydu nie sú v roztoku prítomné, je stupeň zahustenia vyšší.

Kontrolu obsahu kondenzátov formaldehydu je možné robiť na základe ich štruktúry stanovením napr. kyselinou jodistou, ako zlúčeninu s α, β -vicinálnymi OH skupinami.

Obsah sušiny, podľa ktorého sa reguluje množstvo odťahu, je možné urobiť sušením vzorky pri teplote 110 °C do konštantnej hmotnosti, alebo azeotropickým oddestilovaním vody, napr. za pomoci toluénu, resp. podľa fyzikálnych meraní vlastností odpadných matečných lúhov (hustota, viskozita, kapacitné vlastnosti).

Pritom je dôležité, aby po odparení na obsah vody 35 až 40 % a ochladení suspenzií bola dostatočne dlhá doba na vykryštalizovanie pentaerytritolu z pomerne viskózných roztokov po ochladení na čo najnižšiu teplotu (reálne 20 až 25 °C), tak ako sme to už dávnejšie namerali (Čs. AO 209 362). Počas kryštalizácie musí byť zabezpečená dobrá cirkulácia kryštálov pentaerytritolu v suspenzii.

Po separácii zmesi kryštálov (najvýhodnejšie filtráciou) sa v matečnom roztoku stanoví obsah vody alebo sušiny a podľa zloženia sa časť vedie na recirkuláciu a časť sa z výroby odvádza. Pritom pri nábehu technológií sa recirkuluje celý podiel matečných lúhov II na ďalšie zahustenie a po dosiahnutí žiadaného stupňa zahustenia, ktoré je najlepšie stanoviť podľa typu výrobného zariadenia a fyzikálnych vlastností médií, ako aj podmienok v danej technológii.

Stupeň zahustenia má byť taký, aby sa ešte dal matečný lúh bez problémov prepravovať a nevznikali ťažkosti v zahusťovaní ani oddeľovaní kryštálov zmesných solí.

Po nájdení daného stupňa zahustenia a odpovedajúceho obsahu sušiny, resp. vody v odpadných sirupoch za predpokladu, že sa nejedná o metastabilný stav (t. j., že počas skladovania nedochádza k ďalšiemu vypadávaní suspenzií), je potom možno pri nezmenenej technológii a zariadení dlhodobe regulovať odťah a recirkuláciu.

Výhodou uvedeného postupu je dosahovanie trvale optimálneho stavu spotrebných noriem a energií.

Konkrétne spôsoby prevedenia postupu podľa tohto vynálezu je názorne vidieť z príkladov, ktoré však nevyčerpávajú všetky možné kombinácie.

Príklad 1

Odpadné sirupy z výroby pentaerytritolu s tepelným odstránením zbytkového formaldehydu o obsahu 7,61 % hmot. pentaerytritolu, 11,63 % hmot. mravčanu vápenatého a 22,5 % hmot. kondenzátov z formaldehydu a obsahu vody 59,27 % hmot. sa vracajú späť na druhý stupeň odparovania v množstve 1529 kg/h. Zahusťovanie sa robí tak, aby suspenzia obsahovala 35 % hmot. vody. Po 20 h cirkulácie sa pomery vo výrobní ustálili tak, že sa odťah z výroby znížil na 804 kg/h odpadných sirupov. II o obsahu pentaerytritolu 7,09 % hmot., mravčanu vápenatého 11,5 % hmot. Kondenzáty s formaldehydu 39,15 % hmot. a obsah vody sa ustálil na 42,26 %. Pritom ešte bolo možné II. stupeň odparovania a separácie dlhodobe využívať.

Uvedeným opatrením sa vyizolovalo navyše 144,6 kg/h tzv. zmesných solí o obsahu 59,3 kg/h pentaerytritolu a 85,3 kg/h mravčanu vápenatého. Uvedeným opatrením sa znížilo množstvo odpadných pentasirupov z 36,7 t/24 h na 19,3 t/24 h a navyše sa získalo 3,47 t/24 h zmesných solí o obsahu 41 % pentaerytritolu (1,42 t).

Príklad 2

Reakčný roztok z výroby pentaerytritolu s molárnym pomerom formaldehyd-acetaldehyd vyšším ako 5,5 po neutralizácii a oddelení nezreagovaného formaldehydu obsahoval 10,3 % hmot. monopentaerytritolu, 0,42 % hmot. dipentaerytritolu, 0,1 % hmot. monoformalu pentaerytritolu; 0,05 % hmot. formaldehydu, menej ako 0,1 % hmot. kondenzátov samotného formaldehydu (sirupov) a 8,1 % hmot. mravčanu vápenatého. Roztok sa zahustil pri teplote 85 °C na nasýtený roztok pentaerytritolu a vypadnutý mravčan sa oddelil. Po ochladení roztoku sa oddelil vykryštalizovaný pentaerytritol a matečný roztok I sa viedol na ďalšie spracovanie. Ďalším II. odparením vody na obsah vody 35 až 40 % hmot. sa po ochladení na teplotu 25 až 30 °C získali tzv. zmesné soli o obsahu 42,1 % hmot. monopentaerytritolu, 5 % hmot. dipentaerytritolu a 43 % hmot. mravčanu vápenatého.

Koncové matečné lúhy II. obsahovali 10 percent hmot. monopentaerytritolu, 2,0 % hmot. dipentaerytritolu, 0,2 % hmot. tripentaerytritolu, 10 % hmot. mravčanu vápenatého, 68 až 73 % hmot. vody a 0,9 až 1,2 % hmot. sirupov.

V prípade, že sa časť matečného roztoku I vracal spolu s preplachovými vodami zo surového pentaerytritolu k odparovaniu spolu odparovaním reakčného roztoku a matečné lúhy II sa cirkulovali späť na II. odparovanie tak, aby obsah sušiny po oddelení zmesných solí stúpol na 60 až 65 % hmot., získalo sa navyše 10 % hmot. pentaerytri-

tolu a mravčanu vápenatého bez znateľného zhoršenia APHA testu a teploty topenia finálneho produktu. Súčasne uvedeným opatrením pokleslo množstvo koncových matečných lúhov na 20 % z pôvodného množstva. V prípade, že sa cirkulácia matečných lúhov I do prvého stupňa zahusťovania zvýšila nad 25 % hmot. z celého množstva, stú-

pol APHA test finálneho produktu zo 150 na 300.

V prípade, že matečné lúhy I spracovali len v II. stupni odparovania a do I. stupňa sa privádzali len preplachové vody surového pentaerytritolu, APHA test klesol po 72 hodinách prevádzky na 100.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob izolácie pentaerytritolu a/alebo mravčanu vápenatého z roztokov zahusťovaním, kryštalizáciou a oddelením pevného podielu a matečných lúhov, pričom izolácia sa prevádza v jednom alebo viacerých stupňoch, vyznačujúci sa tým, že časť matečných lúhov po oddelení pentaerytritolu a/alebo mravčanu vápenatého sa vracia späť na zahusťovanie, pričom množstvo odťahu z výro-

ne sa reguluje podľa obsahu vody alebo sušiny v matečných lúhoch z posledného stupňa izolácie tak, aby obsah sušiny v nich bol 41 až 75 % hmot. s výhodou 60 ± 5 % hmot., s tým, že pri zvyšovaní obsahu sušiny nad požadovanú hranicu sa odťah z výrobní zvyšuje a pri poklese sušiny sa zvyšuje vratný cirkulačný prúd na zahusťovanie.