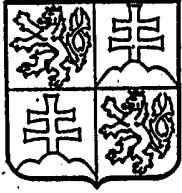


ČESKÁ A SLOVENSKÁ  
FEDERATÍVNA  
REPUBLIKA  
(19)



FEDERÁLNY ÚRAD  
PRE VYNÁLEZY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

270 188

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 07 C 31/24

(21) PV 5142 - 88.J

(22) Prihlásené 18 07 88

(40) Zverejnené 14 11 89

(45) Vydané 27 02 91

(75)  
Autor vynálezu

MIČÁK JOZEF, ing. CSc., HUMENNÉ,  
ZLACKÝ ALOJZ, ing. CSc.,  
LIČHVAR MILAN, ing. CSc., MICHALOVCE,  
ČORNÝ JOZEF, HUMENNÉ,  
BINDAS JÁN, VRANOV NAD TOPĽOU

(54)

Spôsob odstraňovania reziduálneho formaldehydu  
z reakčných roztokov pentaerytritolu

(57) Účelom riešenia je účinné odstránovanie reziduálneho formaldehydu z reakčných roztokov pentaerytritolu so zníženými nákladmi na energiu. Uvedený účel sa dosiahne tým, že reakčný roztok pentaerytritolu o teplote 40 až 130 °C obsahujúci 3 až 9 % hmot. formaldehydu sa vedie na hlavu strihovacej kolóny pozostávajúcej z dvadsiatich piatich až štyridsiatich piatich kontaktných stupňov a pracujúcej pri tlaku 200 až 500 kPa.

Vynález sa týka spôsobu odstraňovania reziduálneho formaldehydu z reakčných roztokov vznikajúcich pri príprave pentaerytritolu z formaldehydu a acetaldehydu vo vodnom roztoku hydroxidu vápenatého alebo sodného.

Pentaerytritol je priemyselne dôležitý polyol pripravovaný kondenzáciou formaldehydu s acetaldehydom vo vodnom roztoku v alkalickom prostredí tvoreným najčastejšie hydroxidom vápenatým alebo sodným. Pre zaistenie požadovaných výťažkov sa pracuje s nadstechiometrickým pomerom formaldehyd (Fd) : acetaldehyd (Ac). Staršie výrobné postupy používajú nízke prebytky formaldehydu obyčajne neprevyšujúce 10 až 20 % teoretického množstva. V takomto prípade sa reziduálny formaldehyd prítomný v roztokoch pentaerytritolu po reakcii likviduje chemicky (Berlow E., Berth R.H., Snow J.E.: The pentareytritol, Reinhold publ. Corp., New York 1958, NSR pat. 820 000, U.S. pat. 2 818 442) alebo tepelne kondenzačnými reakciami za vzniku zlúčenín sirupovitého charakteru (napr. U.S. pat. 2 401 749, Čs. AO 132 417). Likvidácia reziduálneho formaldehydu je motivovaná snahou o zvýšenie výťažkov pentaerytritolu v separačných častiach výroby.

Novšie výrobné postupy charakterizujúce súčasný stav techniky používajú podstatne vyšší molárny pomer Fd : Ac, väčšinou od 5 : 1 do 20 : 1 (NSR pat. 1 153 739, NSR pat. 1 048 567, NSR pat. 1 190 925, U.S. pat. 2 951 095, Čs. AO 186 549). Čiastočnou nevýhodou týchto postupov je potreba dodatočných nákladov na odstránenie nadbytočného formaldehydu z reakčných roztokov a na jeho recykláž do reakcie. Sú známe rôzne modifikácie vyššie uvedených postupov z hľadiska spôsobu odstraňovania reziduálneho formaldehydu. Tak napríklad pri postupe podľa U.S. pat. 2 562 102 sa v reakcii používa molárny pomer Fd : Ac 5 - 10 : 1 a prebytočný formaldehyd sa oddeľuje destiláciou s vodnou parou pri normálnom alebo zvýšenom tlaku tak, aby obsah formaldehydu po destilácii bol maximálne 0,1 % hmot. Použitie vyšších molárnych pomerov 10 - 20 : 1 podľa Brit. pat. 742 159 a odstránenie prebytočného formaldehydu tlakovou reaktifikáciou tak, aby jeho koncentrácia pred izolačnými procesmi bola menšia ako 1 % hmot. je nevýhodné hlavne pre príliš vysokú zvyškovú koncentráciu reziduálneho formaldehydu. Pri postupe podľa Ital. pat. 626 223 sa reakčný roztok pentaerytritolu po neutralizácii kyselinou mravčiou vedie na spracovanie v dvoch odparovacích stupňoch. V prvom stupni, ktorý pracuje pri tlaku 10 kPa sa odparí metanol prítomný vo formaldehyde a časť vody, v druhom stupni pri tlaku 100 kPa sa oddestiluje formaldehyd ako 3 %-ný roztok.

Nevýhodou vyššie uvedených postupov odstraňovania reziduálneho formaldehydu založených na fyzikálno-chemických princípoch je buď vysoká energetická náročnosť v prípade reaktifikácie alebo nedostatočná účinnosť jeho odstránenia v prípade obyčajných destilácií. To sa prejavuje ešte stále vysokou koncentráciou pred vstupom do izolačných procesov s následným zhoršením výťažkov.

Ďalším faktorom ovplyvňujúcim výťažok pentaerytritolu a tým aj celkovú ekonomickú efektívnosť jeho výroby je potreba dodržiavania určitej sumárnej koncentrácie oboch aldehydov vo vodných reakčných roztokoch. Pri nižšej sumárnej koncentrácii aldehydov než je optimálna je potrebné odpariť v následných odparovacích stupňoch väčšie množstvo vody, čo má za následok zvýšené prevádzkové náklady na paru. Na druhej strane vyššia koncentrácia aldehydov spôsobuje zhošovanie výťažkov. Regulácia optimálnej sumárnej koncentrácie aldehydov sa uskutočňuje prídavkom tzv. zriedovacej vody prídávanej do reakčnej časti ako samostatný technologický prúd.

Nedostatky doteraz známych postupov odstraňuje postup podľa vynálezu. Jeho predmetom je spôsob odstraňovania reziduálneho formaldehydu z reakčných roztokov vznikajúcich pri príprave pentaerytritolu z formaldehydu a acetaldehydu vo vodných roztokoch hydroxidu vápenatého alebo sodného vyznačujúci sa tým, že reakčný roztok pentaerytritolu o teplote 40° až 130° C obsahujúci 3 až 9 % hmot. formaldehydu sa vedie na hlavu stripovacej kolóny pozostávajúcej z dvadsiatich piatich až štyridsiatich piatich kontaktných stupňov a pracujúcej pri tlaku 200 až 500 kPa.

Vynález sa zakladá na zistení, že pri použití určitých molárnych pomeroch v reakčnej časti, teploty nastrekovaného roztoku a tlaku v kolóne možno dosiahnuť účinne a ekonomicky výhodné odstránenie formaldehydu v stripovacej kolóne. Pod stripovacou kolónou v ktorej sa uskutočňuje odstraňovanie formaldehydu postupom podľa vynálezu sa rozumie kolóna s požadovaným počtom kontaktných stupňov opatrená v spodnej časti varákom do ktorého sa pridáva vodná para. Privedeným teplom sa odparí hlavná časť formaldehydu a spolu s vodnou parou a parami metanolu sa vedie z hlavy kolóny na kondenzáciu a odtiaľ na recykláž do reakcie. Zo spodu kolóny sa odvádza reakčný roztok pentaerytritolu zbavený podstatnej časti formaldehydu, ktorého zvyšková koncentrácia neprevýši 0,1 % hmot. Zásadným rozdielom medzi rektifikačným odstraňovaním charakteristickým pre súčasný stav techniky a postupom podľa vynálezu je to, že nie je potrebné časť destilátu vracaf ako reflux.

Postup podľa vynálezu predpokladá použitie molárneho pomeru  $F_d : A_c$  5,5 až 9 : 1, čomu odpovedá koncentrácia reziduálneho formaldehydu 3 až 9 % hmot. Pri tomto koncentračnom rozmedzí sa dosiahne obsah formaldehydu vo vratnom prúde privádzanom ako recykel do reakcie obvykle od 5 do 13 % hmot. Z hľadiska koncentračných pomerov v reakcii je dôležité dosiahnuť vyrovnanosť bilancie vody. Výhodou postupu podľa vynálezu je možnosť dosiahnuť, aby do reakcie nemusela byť privádzaná zriedovacia voda ako samostatný prúd, ale všetka potrebná voda k dosiahnutiu optimálnej sumárnej koncentrácie aldehydov sa privádzala v recyklovanom formaldehyde.

Počet kontaktných stupňov potrebných k požadovanému odstráneniu formaldehydu je v priamej súvislosti s koncentračnými pomermi a tlakom v kolóne. Jednotlivé kontaktné stupne je možné vytvoriť z klobúčikových, sitových, ventilkových alebo iných typov bežne priemyselne používaných etáží. Zvlášť výhodné je použitie ventilkových etáží s ohľadom na ich širokú pracovnú oblasť zaťaženia nástrekom. Teplota reakčného roztoku vstupujúceho na hlavu stripovacej kolóny môže byť v rozsahu od 40 do 130 ° C. Výhodné pritom je priviesť reakčný roztok o teplote 40 až 90 ° C. Zvlášť výhodné je, ak roztok sa privádza s teplotou, ktorú má na výstupe z reakcie, obvykle 45 až 50 ° C. V tomto prípade nie je potrebné inštalovať dodatočný predohrievací výmenník, čím sa šetrí investičné náklady.

Hlavnou výhodou postupu podľa vynálezu je dosiahnutie potrebného stupňa odstránenia reziduálneho formaldehydu zníženými prevádzkovými nákladmi v dôsledku podstatne nižších nákladov na ohrievacu paru. Ďalšou výhodou v porovnaní s rektifikačným oddeľovaním je rovnomernosť chodu kolóny hlavne z hľadiska stability koncentrácie formaldehydu na dne kolóny. Postup podľa vynálezu môže za určitých okolností i znížiť zvyškovú koncentráciu formaldehydu pod doporučených 0,1 % hmot. Výhodou postupu podľa vynálezu je i to, že odpadne potreba používania čerpadla na reflux, ktoré v dôsledku poruchovosti i kolísania dávkovania má negatívny vplyv na rovnomernosť chodu uzla odstraňovania reziduálneho formaldehydu.

Postup podľa vynálezu je ilustrovaný nasledujúcimi príkladmi :

#### Príklad 1 (porovnávací)

17.000 kg/h reakčného roztoku pentaerytritolu (PE) s obsahom 5 % hmot. formaldehydu o teplote 120 ° C sa vedie ako nástrek na rektifikačnú kolónu. Získa sa 6 000 kg/h destilátu, ktorý obsahuje 14 % hmot. formaldehydu a 11 000 kg/h zvyšku, ktorý obsahuje 0,10 % hmot. formaldehydu. Rektifikačná kolóna sa prevádzkuje pri tlaku cca 0,3 MPa s vonkajším spätným tlakom. V päte kolóny sa spotrebuje 14 t/h 0,7 MPa pary a v ekonomizéri sa vyrobí 9 t/h 0,3 MPa pary, z ktorej sa 6 t/h 0,3 MPa využije a 3 t/h 0,3 MPa pary sa vypúšťa do atmosféry.

## Príklad 2

Na hlavu rektifikačnej kolóny sa privádza 17 000 kg/h nástreku reakčného roztoku PE o teplote 50° C, ktorý obsahuje 5 % hmot. formaldehydu. Získa sa 6 500 kg/h destilátu s obsahom 13 % hmot. formaldehydu a 10 500 kg/h zvyšku s 0,10 % hmot. formaldehydu. Rektifikačná kolóna sa prevádzkuje bez vonkajšieho spätného toku ako tzv. stripovacie. Vo varáku kolóny sa spotrebuje 10 t/h 0,7 MPa pary a v ekonomizéri sa spätne vyrobí 7 t/h 0,3 MPa pary, z ktorej sa využije 6 t/h.

## P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob odstraňovania rezidualneho formaldehydu z reakčných roztokov vznikajúcich pri príprave pentaerytritolu z formaldehydu a acetaldehydu vo vodnom roztoku hydroxidu vápenatého alebo sodného vyznačujúci sa tým, že reakčný roztok pentaerytritolu o teplote 40 až 130° C obsahujúci 3 až 9 % hmot. formaldehydu sa vedie na hlavu stripovacej kolóny pozostávajúcej z dvadsiatich piatich až štyridsiatich piatich kontaktných stupňov a pracujúcej pri tlaku 200 až 500 kPa.